

① **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

Offenlegungsschrift
DE 100 29 694 A 1

21	Aktenzeichen:	100 29 694.7
22	Anmeldetag:	16. 6. 2000
43	Offenlegungstag:	20. 12. 2001

(51) Int. Cl.⁷:
C 08 F 212/32
 C 08 F 257/00
 D 21 H 17/34
 C 04 B 24/26
 A 61 L 27/14
 C 08 L 25/00
 C 09 D 11/00
 C 09 D 125/00
 C 09 J 125/00

DE 100 29 694 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

74 Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

(72) Erfinder:
Raether, Roman Benedikt, Dr., 67117 Limburgerhof,
DE; Brinkmann-Rengel, Susanne, Dr., 55270
Ober-Olm, DE; Haremza, Sylke, Dr., 69151
Neckargemünd, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verwendung eines polymeren Umsetzungsprodukts

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft verschiedene Verwendungen eines Umsetzungsprodukts (A), das durch Reaktion unter radikalischen Bedingungen mindestens eines radikalisch umsetzbaren Monomers (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie eines Radikals der Formel (III)

eine Säureanhydrid-, Acetal-, Ketalgruppe, $-\text{SO}_2\text{R}_5$, eine Amidgruppe...



worin R₁ bis R₃ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder eine Radikale stabilisierende und/oder sterisch anspruchsvolle Gruppe ausgewählt unter einem jeweils unsubstituierten oder substituierten, linearen oder verzweigt-kettigen Alkyl mit zwei oder mehr C-Atomen, Cycloalkyl-, Alkohol-, Ether-, Polyether-, Amin-, Aryl-, Alkylrest, einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen, heterocyclischen oder olefinischen Kohlenwasserstoff, ein Halogenatom, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare verzweigt-kettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe, -C(O-R₅), -C(O)OR₅, -CR₅R₆-O-R₇, -O-C(O)R₅, -CN, -O-CN, -S-CN, -O-C=NR₅, -S-C=NR₅, -O-CR₅R₆-CR₇R₈NR₉R₁₀, -N=C=O, -C=NR₅, -CR₅R₆-C(S)R₅, -CR₅R₆-P(O)R₇R₈, -CR₅R₆-PR₇R₈, -CR₅R₆-NR₇R₈,

Copied from 09866025 on 02-01-2004

DE 100 29 694 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft verschiedene Verwendungen eines Umsetzungsprodukts (A), das durch Reaktion unter radikalischen Bedingungen mindestens eines radikalisch umsetzbaren Monomers (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie eines Radikals der Formel (III), wie nachstehend definiert, hergestellt wurde.

[0002] Die vorliegende Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der Verwendung von Umsetzungsprodukten bzw. Polymeren, die durch radikalische Polymerisation hergestellt wurden in vielen Anwendungen auf verschiedenen technischen Gebieten, wie Ink-Jet-Tinten, Kosmetika, Beschichtungsmitteln und Werkstoffe.

[0003] Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Umsetzungsprodukte (A) bzw. Polymere (B) sind an sich bekannt bzw. Gegenstand einer Parallelanmeldung der Anmelderin.

[0004] Hierzu wird auf die DE 198 58 708.2 und den darin zitierten Stand der Technik verwiesen. Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymere war darüber hinaus Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen.

[0005] Eine Radikalkettenpolymerisation bzw. -copolymerisation mit einem ω -ungesättigten Oligo(methylmethacrylat) mit Ethylacrylat, Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril und Vinylacetat als Copolymere wird in einem wissenschaftlichen Artikel in J. Macromol. Sci. Chem., A 23 (7), 839-852 (1986) beschrieben.

[0006] Weiterhin werden in Macromol. Chem. Phys. 201 74-83 (2000) Radikalkettenpolymerisationen bzw. -copolymerisationen unter Verwendung von 1,2-(Trimethylsilyloxy)tetraphenylethan beschrieben, wobei dort als Monomere Methylmethacrylat, Styrol, Phenylacetat, Butylacrylat und Glycidylmethacrylat eingesetzt wurden.

[0007] Eine Übersicht über Radikalkettenpolymerisationen unter Verwendung von insbesondere Tetraphenylethan (derivaten) wird seitens Otsu und Matsumoto in Advances in Polymer Science, 136, S. 75-137 sowie in Polymer Bulletin, 16, S. 95-102 (1986) beschrieben.

[0008] Ferner berichten Harwood et al. in Macromol. Symp., 111, S. 25-35 (1996) über NMR-Untersuchungen an statistischen, Block- und Propfcopolymeren unter Verwendung von NMR-Sensitiven Startern und Makro-Startern. Dort wird u. a. die Umsetzung eines Methylmethacrylat-Stilben-Gemisches und die Eigenschaften des daraus resultierenden Polymers beschrieben.

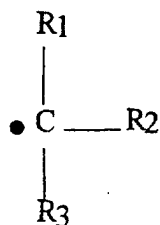
[0009] Die oben genannten wissenschaftlichen Arbeiten beschäftigen sich ausschließlich mit dem der Radikalkettenpolymerisation unterliegenden Reaktionsmechanismus bzw. betreffen Untersuchungen zur Struktur der resultierenden Produkte. Mögliche Verwendungen für die darin diskutierten Umsetzungsprodukte bzw. Polymere werden nicht genannt. Somit lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, die zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten derartiger spezieller, durch Radikalkettenpolymerisation hergestellter Umsetzungsprodukte bzw. Polymere aufzuzeigen. Dabei sind die hierin beschriebenen Umsetzungsprodukte bzw. Polymere von großem Interesse, da durch die gewählte Herstellungsart die Möglichkeit besteht, die Eigenschaften dieser Produkte im Hinblick auf die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten gezielt einzustellen, und zwar insbesondere durch die Herstellung von Blockstrukturen mittels radikalischer Polymerisation.

[0010] Unter einem "Blockcopolymeren" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Polymeres verstanden, das mindestens zwei durch eine unterschiedliche Monomerenzusammensetzung gekennzeichnete Polymerblöcke aufweist. Unter einer "unterschiedlichen Monomerenzusammensetzung" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Befund verstanden, daß mindestens zwei Bereiche des Blockcopolymeren eine unterschiedliche Monomerenzusammensetzung aufweisen. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, daß der Übergang zwischen zwei Blöcken kontinuierlich verläuft, das heißt, daß zwischen zwei Blöcken eine Zone existiert, die eine statistische oder regelmäßige Abfolge der die Blöcke konstituierenden Monomere aufweist. Es ist jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenso vorgesehen, daß der Übergang zwischen zwei Blöcken im wesentlichen diskontinuierlich verläuft. Unter einem "im wesentlichen diskontinuierlichen Übergang" wird eine Übergangszone verstanden, die eine deutlich geringere Länge als mindestens einer der durch die Übergangszone getrennten Blöcke aufweist. Es ist dabei möglich, daß ein Block nur auf einer Art von Monomeren basiert. Es ist jedoch ebenso vorgesehen, daß ein Block aus zwei oder mehr Monomeren aufgebaut ist. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Kettenlänge einer solchen Übergangszone weniger als 1/10, vorzugsweise weniger als 1/20 der Blocklänge mindestens eines der durch die Übergangszone getrennten Blöcke.

[0011] Unter einer "unterschiedlichen Monomerenzusammensetzung" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung weiterhin der Befund verstanden, daß sich die den jeweiligen Block konstituierenden Monomeren in mindestens einem Merkmal, beispielsweise in ihrer Verknüpfung untereinander, in ihrer Konformation oder Konstitution unterscheiden. Wenn, wie oben bereits beschrieben, ein Block auf mehr als einer Art von Monomeren aufgebaut ist, so können sich im vorliegenden Kontext verschiedene Blöcke des Blockcopolymeren beispielsweise auch durch unterschiedliche Konzentrationen der jeweils einen Block konstituierenden Monomeren unterscheiden. Vorzugsweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Blockcopolymere eingesetzt, die mindestens zwei Blöcke aufweisen, deren Monomerenzusammensetzung sich mindestens durch die Konstitution der Monomeren unterscheidet.

[0012] Die oben genannten und weitere Aufgaben werden gelöst durch die Verwendung eines Umsetzungsprodukts (A), das mittels eines Verfahrens umfassend die folgende Stufe (i) herstellbar ist:

- (i) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemisches, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbares Monomer (a) in Gegenwart mindestens eines Radikals der Formel (III)



(III)

5

wobei R_1 bis R_3 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder eine Radikale stabilisierende und/oder sterisch anspruchsvolle Gruppe ausgewählt unter einem jeweils unsubstituierten oder substituierten, linearen oder verzweigt-kettigen Alkyl mit zwei oder mehr C-Atomen, Cycloalkyl-, Alkohol-, Ether-, Polyether-, Amin-, Aralkyl-, einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen, heterocyclischen oder olefinischen Kohlenwasserstoff, ein Halogenatom (Hal), eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder verzweigt-kettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe, $-C(O)R_5$, $-C(O)OR_5$, $-CR_5R_6-O-R_7$, $-O-C(O)R_5$, $-CN$, $-O-CN$, $-S-CN$, $-O-C=NR_5$, $-S-C=NR_5$, $-O-CR_5R_6-CR_7R_8NR_9R_{10}$, $-N=C=O$, $-C=NR_5$, $-CR_5R_6-Hal$, $-C(S)R_5$, $-CR_5R_6-P(O)R_7R_8$, $-CR_5R_6-PR_7R_8$, $-CR_5R_6-NR_7R_8$, $-CR_5R_6(OR_7)(OR_8)$, $-CR_5R_6(OR_7)(NR_8)$, $-CR_5R_6(NR_7)(NR_8)$, eine Säureanhydrid-, Acetal- oder Ketalgruppe, $-SO_2R_5$, eine Amidgruppe $-NR_5C(S)NR_6$, $-NR_5C(S)-OR_6$, $-N=C=S$, $-NO_2$, $-C=N-OH$, $-N(R_5)=NR_6$, $-PR_5R_6R_7$, $-OSiR_5R_6R_7$, oder $-SiR_5R_6R_7$, ist, wobei R_5 bis R_{10} jeweils unabhängig voneinander wie R_1 bis R_4 definiert sind, oder zwei der Reste R_1 bis R_4 einen C_4 - bis C_7 -Ring der wiederum substituiert oder unsubstituiert sein kann sowie gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann, bilden,

mit der Maßgabe, daß

mindestens zwei der Reste R_1 bis R_3 eine Radikale stabilisierende und/oder sterisch anspruchsvolle Gruppe, wie oben definiert, sind

als Beschichtungsmittelbestandteil,

in Lacken und Anstrichmitteln,

als Bestandteil in Tonern,

als Bestandteil in Kosmetika,

als Bestandteil in Harzmasse,

als Bestandteil in Retentionsmitteln für die Papierherstellung,

als Bestandteil in Solubilisatoren in pharmazeutischen und kosmetischen Formulierungen,

als Inkrustationsinhibitoren und/oder "soil release"-Polymeren in Waschmitteln,

als Bestandteil in Filtrationshilfsmitteln und zur Getränkeschönung bzw. -klärung,

als Komponente in Desinfektionsmitteln,

als Bestandteil in elastomeren Bindemitteln,

in Druckplatten,

als Dispergiermittel, vorzugsweise in Ink-Jet-Pigmentzubereitungen,

als Hilfsmittel in einer Tablettenmatrix,

als Hilfsmittel zur Betonverflüssigung,

als biologisch abbaubare Polymere, für zum Beispiel Materialien für Implantate, chirurgische Nahtmaterialien und Abfalltüten,

als Bestandteil in Tapetenkleister,

als Bestandteil von im Automobilbau eingesetzten Kunststoffen, im Haushaltsbereich, für Freizeitartikel, bei der Herstellung von Straßenschildern, Fensterprofilen, Lampenabdeckungen, Gartenmöbeln, Booten, Surfbrettern, Kinderspielzeugen, im Verpackungsbereich, bei der Herstellung von Massagegeräten und Gehäusen dafür, bei der Herstellung von medizinischen Geräten, bei der Herstellung von Geräten zur Informationsverarbeitung und Übermittlung, bei der Herstellung flächiger Wandlelemente, in Transportbehältern, in Gehäusen für Elektrogeräte, in Formkörpern für den Bausektor oder in Gitterabdeckungen,

und

die Verwendung eines Polymers (B), das durch ein Verfahren umfassend die Stufe (ii) herstellbar ist:

(ii) Umsetzung des in Stufe (i) erhaltenen Umsetzungsproduktes (A) unter radikalischen Bedingungen in Gegenwart von mindestens einem, radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (b),

als Beschichtungsmittelbestandteil,

in Lacken und Anstrichmitteln,

als Bestandteil in Tonern,

als Bestandteil in Kosmetika,

als Bestandteil in Harzmasse,

als Bestandteil in Retentionsmitteln für die Papierherstellung,

als Bestandteil in Solubilisatoren in pharmazeutischen und kosmetischen Formulierungen,

als Bestandteil in Inkrustationsinhibitoren und/oder "soil release"-Polymeren in Waschmitteln,

als Bestandteil in Filtrationshilfsmitteln und zur Getränkeschönung bzw. -klärung,

als Komponente in Desinfektionsmitteln,

als Bestandteil in elastomeren Bindemitteln,

in Druckplatten,

als Dispergiermittel, vorzugsweise in Ink-Jet-Pigmentzubereitungen,

als Hilfsmittel in einer Tablettenmatrix,

als Hilfsmittel zur Betonverflüssigung,

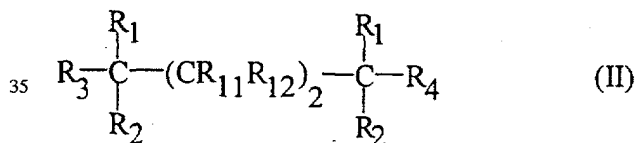
als biologisch abbaubare Polymere, für zum Beispiel Materialien für Implantate, chirurgische Nahtmaterialien und

Abfalltüten,
als Bestandteil in Tapetenkleister,
als Bestandteil von im Automobilbau eingesetzten Kunststoffen, im Haushaltsbereich, für Freizeitartikel, bei der
Herstellung von Straßenschildern, Fensterprofilen, Lampenabdeckungen, Gartenmöbeln, Booten, Surfbrettern,
Kinderspielzeugen, im Verpackungsbereich, bei der Herstellung von Massagegeräten und Gehäusen dafür, bei der
Herstellung von medizinischen Geräten, bei der Herstellung von Geräten zur Informationsverarbeitung und Über-
mittlung, bei der Herstellung flächiger Wandelemente, in Transportbehältern, in Gehäusen für Elektrogeräte, in
Formkörpern für den Bausektor oder in Gitterabdeckungen.

[0013] Vorzugsweise leitet sich das Radikal der Formel (III) ab von mindestens einer Verbindung der Formel (I)



wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder eine Radikale stabilisierende und/oder sterisch anspruchsvolle Gruppe ausgewählt unter einem jeweils unsubstituierten oder substituierten, linearen oder verzweigt-kettigen Alkyl mit zwei oder mehr C-Atomen, Cycloalkyl-, Alkohol-, Ether-, Polyether-, Amin-, Aralkylrest, einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen, heterocyclischen oder olefinischen Kohlenwasserstoff, ein Halogenatom, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder verzweigt-kettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe, -C(O)R₅, -C(O)OR₅, -CR₅R₆-O-R₇, -O-C(O)R₅, -CN, -O-CN, -S-CN, -O-C = NR₅, -S-C = NR₅, -O-CR₅R₆-CR₇R₈NR₉R₁₀, -N = C = O, -C = NR₅, -CR₅R₆-Hal, -C(S)R₅, -CR₅R₆-P(O)R₇R₈, -CR₅R₆-PR₇R₈, -CR₅R₆-NR₇R₈, -CR₅R₆(OR₇)(OR₈), -CR₅R₆(OR₇)(NR₈), -CR₅R₆(NR₄)(NR₈), eine Säureanhydrid-, Acetal- oder Ketalgruppe, -SO₂R₅, eine Amidgruppe -NR₅C(S)NR₆, -NR₅C(S)-OR₆, -N = C = S, -NO₂, -C = N-OH, -N(R₅) = NR₆, -PR₅R₆R₇, -OSiR₅R₆R₇, oder -SiR₅R₆R₇, ist, wobei R₅ bis R₁₀ jeweils unabhängig voneinander wie R₁ bis R₄ definiert sind, oder zwei der Reste R₁ bis R₄ einen C₄- bis C₇-Ring der wiederum substituiert oder unsubstituiert sein kann, bilden, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der R₁ bis R₄ eine Radikale stabilisierende und/oder sterisch anspruchsvolle Gruppe, wie oben definiert, oder Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, 4,4'-Vinylidenbis(N,N'-dimethylanilin), 4,4'-Vinylidenbis(aminobenzol), cis- und trans-Stilben sind, und/oder von mindestens einer Verbindung der Formel (II)



wobei R₁ bis R₄ und R₁₁ und R₁₂ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder eine Radikale stabilisierende und/oder sterisch anspruchsvolle Gruppe ausgewählt unter einem jeweils unsubstituierten oder substituierten, linearen oder verzweigt-kettigen Alkyl mit zwei oder mehr C-Atomen, Cycloalkyl-, Alkohol-, Ether-, Polyether-, Amin-, Aralkylrest, einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen, heterocyclischen oder olefinischen Kohlenwasserstoff, ein Halogenatom, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder verzweigt-kettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe, -C(O)R₅, -C(O)OR₅, -CR₅R₆-O-R₇, -O-C(O)R₅, -CN, -O-CN, -S-CN, -O-C = NR₅, -S-C = NR₅, -O-CR₅R₆-CR₇R₈NR₉R₁₀, -N = C = O, -C = NR₅, -CR₅R₆-Hal, -C(S)R₅, -CR₅R₆-P(O)R₇R₈, -CR₅R₆-PR₇R₈, -CR₅R₆-NR₇R₈, -CR₅R₆(OR₇)(OR₈), -CR₅R₆(OR₇)(NR₈), -CR₅R₆(NR₄)(NR₈), eine Säureanhydrid-, Acetal-, Ketalgruppe, -SO₂R₅, eine Amidgruppe -NR₅C(S)NR₆, -NR₅C(S)-OR₆, -N = C = S, -NO₂, -C = N-OH, -N(R₅) = NR₆, -PR₅R₆R₇, -OSiR₅R₆R₇, oder -SiR₅R₆R₇, ist, wobei R₅ bis R₁₀ jeweils unabhängig voneinander wie R₁ bis R₄ definiert sind, oder zwei der Reste R₁ bis R₄ einen C₄- bis C₇-Ring der wiederum substituiert oder unsubstituiert sein kann sowie gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann, bilden, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der R₁ bis R₄ eine Radikale stabilisierende und/oder sterisch anspruchsvolle Gruppe, wie oben definiert, sind.

[0014] Im Rahmen der Herstellung des erfindungsgemäß verwendeten Umsetzungsprodukts (A) und/oder des Polymers (B) können alle radikalisch umsetzbaren, Monomere als Monomer (a) eingesetzt werden.

[0015] Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Monomere im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Monomere (a) eingesetzt werden.

[0016] Darüber hinaus lassen sich gemäß dem oben genannten Verfahren auch Gemische aus mindestens einem hydrophilen Monomeren und mindestens einem hydrophoben Monomeren polymerisieren.

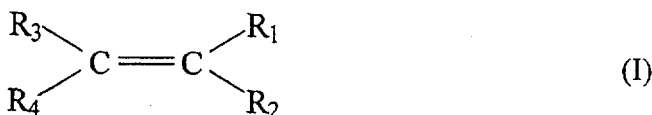
[0017] Im einzelnen sind als Monomere (a) zu nennen:

Diene wie Butdien, Isopren, Myrcen und Pentadiene sowie weiterhin C₁- bis C₂₀-Alkyl- und Hydroxyalkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren oder C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat (alle Isomere), Butylmethacrylat (alle Isomere), 2-Ethylhexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat (alle Isomere), Butylacrylat (alle Isomere), 2-Ethylhexylacrylat, Isobornylacrylat, Benzylacrylat, Phenylacrylat, Stearylacrylat, Maleinsäurediethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, weiterhin (Meth)Acrylester von alkoxylierten C₁- bis C₁₈-Alkoholen, die mit 2 bis 50 mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen hiervon umgesetzt sind; Benzylmethacrylat, Phenylmethacrylat; Stearylmethacrylat, Methacrylnitril, Styrol, α-Methylstyrol, Acrylnitril, funktionali-

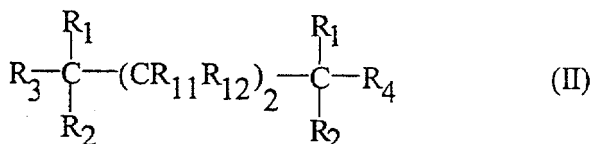
sierte Methacrylate; Acrylate und Styrole, ausgewählt unter Glycidylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat (alle Isomere), Hydroxybutylmethacrylat (alle Isomere), Cyclohexylmethacrylat, Cyclohexylacrylat, Hexylmethacrylat und Hexylacrylat (jeweils alle Isomere), Diethylaminoethylmethacrylat, Triethylenglycolmethacrylat, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Glycidylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Triethylenglycolacrylat, Methacrylamid, N-tert.-Butylmethacrylamid, N-n-Butylmethacrylamid, N-Methylol-methacrylamid, N-Ethylolmethacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Ethylolacrylamid, Vinylbenzoesäure (alle Isomere), Diethylaminostyrol (alle Isomere), α -Methylvinylbenzoesäure (alle Isomere), Diethylamino- α -methylstyrol (alle Isomere), p-Methylstyrol, p-Vinylbenzolsulfonsäure, Trimethoxysilylpropylmethacrylat, Triethoxysilylpropylmethacrylat, Tributoxysilylpropylmethacrylat, Diethoxymethylsilylpropylmethacrylat, Dibutoxymethylsilylpropylmethacrylat, Diisopropoxymethylsilylpropylmethacrylat, Dimethoxysilylpropylmethacrylat, Diethoxysilylpropylmethacrylat, Dibutoxysilylpropylmethacrylat, Diisopropoxysilylpropylmethacrylat, Trimethoxysilylpropylacrylat, Triethoxysilylpropylacrylat, Tributoxysilylpropylacrylat, Dimethoxymethylsilylpropylacrylat, Diethoxymethylsilylpropylacrylat, Dibutoxymethylsilylpropylacrylat, Diisopropoxymethylsilylpropylacrylat, Dimethoxysilylpropylacrylat, Diethoxysilylpropylacrylat, Dibutoxysilylpropylacrylat, Diisopropoxysilylpropylacrylat, Vinylacetat und Vinylbutyrat, Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylbromid, Vinylalkohol, Vinylether von C₁- bis C₁₈-Alkoholen, Vinylether von alkoxylierten C₁- bis C₁₈-Alkoholen und Vinylether von Polyalkylenoxiden wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Polybutylenoxid, monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren, deren Alkalimetallsalze und/oder Ammoniumsalze, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure oder Vinyllessigsäure, weiterhin monoethylenisch ungesättigte C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, deren Halbeste, Anhydride, Alkalimetallsalze und/oder Ammoniumsalze, beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid oder Methylmalonsäureanhydrid; weiterhin Sulfonsäuregruppen oder deren Salze, beispielsweise deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acryl-amido-2-methylpropan-sulfonsäure (AMPS), Methallylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylsäure-3-sulfopropylester oder Methacrylsäure-3-sulfopropylester, weiterhin Phosphonsäuregruppen oder deren Salze, beispielsweise deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure oder Acrylamidoethylpropanphosphonsäure, weiterhin Amide und N-substituierte Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren oder C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, beispielsweise Acrylamid, N-Alkylacrylamide oder N,N-Dialkylacrylamide mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe wie N-Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid oder N-Octadecylacrylamid, Maleinsäuremonomethylhexylamid, Maleinsäuremonodecylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid oder Acrylamidoglykolsäure; weiterhin Alkylamidoalkyl(meth)acrylate, beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Ethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat oder Dimethylaminopropylmethacrylat; weiterhin Vinylester, Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, wobei diese nach der Polymerisation auch verseift vorliegen können; weiterhin N-Vinylverbindungen, beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, 1-Vinylimidazol oder 1-Vinyl-2-methylimidazol; weiterhin Vinylether von C₁- bis C₁₈-Alkoholen, Vinylether von alkoxylierten C₁- bis C₁₈-Alkoholen und Vinylether von Polyalkylenoxiden wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Polybutylenoxid, Styrol oder dessen Derivate wie α -Methylstyrol, Inden, Dicyclopentadien, Monomere, die Amino- oder Iminogruppen wie Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminopropylmethacrylamid oder Allylamin, Monomere, die quartäre Ammoniumgruppen tragen, wie z. B. vorliegend als Salze, wie sie durch Umsetzung der basischen Aminofunktionen mit Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Ameisensäure oder Essigsäure erhalten werden, oder in quaternisierter Form (Beispiele geeigneter Quaternisierungsmittel sind Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid), wie z. B. Dimethylaminoethylacrylat-hydrochlorid, Diallyldimethylammoniumchlorid, Dimethylaminoethylacrylat-methylchlorid, Dimethylaminoethylaminopropylmethacrylamid-methosulfat, Vinylpyridiniumsalze oder 1-Vinylimidazoliumsalze; Monomere, bei denen die Aminogruppen und/oder Ammoniumgruppen erst nach der Polymerisation und anschließender Hydrolyse freigesetzt werden, wie beispielsweise N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid sowie Gemische aus zwei oder mehr der vorstehend genannte Monomeren.

[0018] Vorzugsweise finden als ein erstes Monomer (a) Styrole, Acrylnitril, (Meth)acrylate bzw. deren freie Säure, Diene oder N-Vinylverbindungen, vorzugsweise die Vertreter dieser Gruppe, die bereits oben genannt sind, oder Gemische aus zwei oder mehr davon, gegebenenfalls mit mindestens einem weiteren radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (a), Verwendung.

[0019] Weiterhin wird erfindungsgemäß bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts (A) eine Verbindung der Formel (I)



bzw. der Formel (II)



eingesetzt, um zum Radikal der Formel (III) zu gelangen.

[0020] Auch hier sind prinzipiell alle Verbindungen der o. g. Formeln erfindungsgemäß einsetzbar, sofern sie der vorstehenden bzw. der in den Ansprüchen gegebenen Definition entsprechen.

[0021] Dabei ist es insbesondere wichtig, daß mindestens zwei der Reste R_1 bis R_4 bzw. R_1 bis R_3 in Formel (III) eine radikalisch stabilisierende und/oder sterisch anspruchsvolle Gruppe darstellen. Dabei bedeutet der Begriff "sterisch anspruchsvolle Gruppe", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, daß es sich dabei um eine Gruppe handelt, deren Dimension in dem jeweils bei der erfindungsgemäßen Reaktion unter radikalischen Bedingungen größer oder gleich der Dimension eines Isopropyl-Rests ist. Der erfindungsgemäß verwendete Begriff "radikalisch stabilisierende Gruppe" bezeichnet Gruppen der in Anspruch 1 definierten Art, deren Elektronenstruktur eine Stabilisierung von Radikalen ermöglicht.

[0022] Im einzelnen sind dabei folgende Gruppen der oben stehenden Art zu nennen: verzweigt-kettige Alkylgruppen mit drei oder mehr C-Atomen, insbesondere Isopropyl und tert.-Butyl; Cycloalkylgruppen, zum Beispiel unsubstituiertes oder substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl; Alkoholgruppen, zum Beispiel Reste verzweigter Alkohole wie Isopropoxy tert.-Butyloxy; Aralkylreste; substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heterocyclische Kohlenwasserstoffe wie Phenyl, Pyridyl; Halogen; Cyano; Nitro; Estergruppen der Struktur $-C(O)OR_5$, wobei der Rest R_5 beispielsweise für lineare oder verzweigte, gegebenenfalls substituierte Alkyle, Aralkyle oder aromatische oder heteroaromatische Gruppen stehen kann.

[0023] Weiter bevorzugt werden Verbindungen der Formel (I) eingesetzt, die als Radikale stabilisierende Gruppen die folgenden Kombinationen von Gruppen aufweisen:

mindestens ein substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl und $C(O)R_5$;

mindestens ein substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl und CN;

mindestens ein substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl und $C(O)OR_5$;

unabhängig voneinander mindestens zwei substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppen;

unabhängig voneinander mindestens zwei $C(O)OR_5$; und

unabhängig voneinander mindestens zwei CN.

[0024] Insbesondere werden, als Verbindung der Formel (I) bzw. (II)

1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadien;

1,4-Bis(2-methylstyryl)-benzol

1,2,3,4,5-Pentaphenyl-1,3-cyclopentadien

1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-cyclopentadien

Acenaphthylen

Cis- und trans-alpha-Methylstilben

Cis- und trans-4,4'-Diphenylstilben, Diphenylethylen, Dinaphthalinetylen, 4,4'-Vinyliden-bis(N,N'-dimethylanilin), 4,4'-

Vinyliden-bis(aminobenzol), cis- und trans-Stilben, Trans-, trans- und trans-, cis- und cis-cis-1,4-Diphenyl-1,3-butadien

Alpha-omega-tetraphenylpolyethin

Diphenylfulven

Triphenylethen

Tetraphenylethen

1-Cyano-1-phenylethylen; 1-Alkoxy-carbonyl-1-phenylethylen; 1,1-Dialkoxy-carbonyl-2-ethylethylen; 1,1-Dialkoxy-carbonyl-2-phenylethylen; 1,1-Dialkoxy-carbonyl-2,2-dimethylethylen; 1,1-Dialkoxy-carbonylmethylethylen; 9-Methylen-

xanthen; 9-Methylen-thioxanthen, 9-Methylen-10-H-acridin oder Gemische aus zwei oder mehr davon, eingesetzt.

[0025] Die Radikalbildung kann erfindungsgemäß durch unterschiedliche Methoden erfolgen. So ist eine thermische, photo-chemische, elektro-chemische oder elektronentransferinduzierte Erzeugung ebenso möglich wie die Verwendung von Oxidations- oder Reduktionsmitteln zur Radikalerzeugung.

[0026] Darüber hinaus kann das hierin beschriebene Verfahren in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators durchgeführt werden. Weiterhin sind auch thermisch, elektro-chemisch oder photo-chemisch initierende Monomere als Initiatoren einsetzbar. Im allgemeinen können jedoch alle bei der Radikalkettenpolymerisation herkömmlicherweise verwendeten Azo- und/oder Peroxo-Verbindungen und/oder Verbindungen mit homolytisch spaltbaren C-C-Bindungen eingesetzt werden. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise in der WO 98/01478 auf S. 10, Z. 17 bis S. 11, Z. 15 beschrieben, die diesbezüglich vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird, außerdem können 3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan bzw. 2,3-Dimethyl-2,3-diphenyl-butan eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Initiatoren eingesetzt, die im jeweils verwendeten Reaktionssystem löslich sind. Bei Umsetzung in wäßriger Phase werden vorzugsweise oxidierende radikalische Initiatoren, wie z. B. Kalium-, Natrium- und Ammoniumperoxodisulfat, oder eine Kombination eines herkömmlichen, d. h. eines nicht oxidierenden Initiators mit H_2O_2 , eingesetzt. Ferner sind Dicumylperoxid, Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid, AIBN einsetzbar.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens wird eine vergleichsweise große Menge an radikalischem Initiator zugegeben, wobei der Anteil an radikalischem Initiator am Reaktionsgemisch vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-%, weiter bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Monomers (a) und des Initiators, beträgt. Vorzugsweise beträgt das molare Verhältnis Initiator zu Verbindung (I) 3 : 1 bis 1 : 3, weiter bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2, und insbesondere 1,5 : 1 bis 1 : 1,5.

[0028] Wird die beschriebene Reaktion gemäß Stufe (i) in wäßriger Phase durchgeführt, so wird unter dem Begriff "wäßrige Phase" im Rahmen des vorliegenden Textes eine Phase verstanden, die 10 bis 100 Gew.-% Wasser enthält. Liegt der Wasseranteil der wäßrigen Phase bei weniger als 10%, so ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn die wäßrige Phase ein Gemisch aus Wasser und einem oder mehreren wassermischbaren Lösemitteln wie THF, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Aceton, Methyl-Ethyl-Keton oder dergleichen enthält. Es ist jedoch ebenfalls möglich, die Umsetzung gemäß Stufe (i) in Gegenwart eines Gemisches aus Wasser und einem nicht wassermischbaren Lösemittel wie einem aromatischen Lösemittel, beispielsweise Toluol, durchzuführen.

[0029] In einer weiteren Ausführungsform wird die obige Reaktion gemäß Stufe (i) in Gegenwart mindestens einer Base durchgeführt. Dabei sind als niedermolekulare Basen prinzipiell alle niedermolekularen Basen zu verwenden, wo-

bei NaOH, KOH, Ammoniak, Diethanolamin, Triethanolamin, Mono-, Di-, oder Triethylamin, Dimethylethanolamin, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon bevorzugt und Ammoniak und Di- und Triethanolamin besonders bevorzugt sind.

[0030] Es ist jedoch ebenso möglich, die Reaktion gemäß Stufe (i) in einem organischen Lösemittel oder lösemittelfrei ("in Substanz"), beispielsweise in der Schmelze, durchzuführen. Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung von einer Reaktionsführung in einem organischen Lösemittel oder lösemittelfrei gesprochen wird, so wird darunter eine Reaktionsführung verstanden, die in Gegenwart von weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% oder weniger als 1 Gew.-% Wasser abläuft. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird in der erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung mindestens ein Blockcopolymeres eingesetzt, bei dessen Herstellung Stufe (i) in einem organischen Lösemittel oder lösemittelfrei durchgeführt wurde, wobei der Wassergehalt des Reaktionsgemisches weniger als 0,5 Gew.-% betrug, beispielsweise weniger als 0,3 Gew.-% oder weniger als 0,1 Gew.-%. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Reaktionsführung der Stufe (i) wasserfrei durchgeführt, das heißt, mit einem Wassergehalt von weniger als 0,001 Gew.-%. Solche Wassergehalte lassen sich beispielsweise durch die Verwendung von kommerziell erhältlichen Lösemitteln, wie sie üblicherweise bei radikalischen Polymerisationen als organische Lösemittel eingesetzt werden, erreichen.

[0031] Als Lösemittel eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung grundsätzlich alle polaren und unpolaren organischen Lösemittel in denen die entsprechenden und vorzugsweise auch die entstehenden Polymeren, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, löslich sind. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise C₃ bis C₁₀ Alkane, Cyclohexan, Decalin, Aceton, Methylethylketon, Diisobutylketon, Tetrahydrofuran, Dioxan, Benzol, Toluol, Glykole wie Ethylenglykol, Triethylenglykol, teilweise oder völlig endgruppenverschlossene Glykolether wie Ethylenglykolmonomethylether, Essigsäureethylester, Methanol oder Ethanol oder die höheren Homologen der Alkanole mit bis zu 18 C-Atomen (gegebenenfalls als Cosolvens) oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

[0032] Die Reaktion gemäß Stufe (i) wird im allgemeinen bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur und unterhalb der Zersetzungstemperatur der Monomeren durchgeführt, wobei vorzugsweise ein Temperaturbereich von 50 bis 200°C, weiter bevorzugt 70 bis 150°C und insbesondere 80 bis 120°C gewählt wird.

[0033] Die Reaktion gemäß Stufe (i) wird im allgemeinen bei Drücken von 1 bis 300 bar, beispielsweise von etwa 1,5 bis 100 oder etwa 2 bis etwa 20 bar durchgeführt.

[0034] Obwohl bzgl. der Molekulargewichtsverteilung keinerlei Beschränkungen existieren, kann in der Reaktion gemäß (i) ein Umsetzungsprodukt erhalten werden, das eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n gemessen mit Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard von ≤ 4 , vorzugsweise ≤ 3 , weiter bevorzugt ≤ 2 , insbesondere $\leq 1,5$ und in einzelnen Fällen auch $\leq 1,3$ besitzt. Die Molekulargewichte des Umsetzungsprodukts (A) sind durch die Wahl der Verhältnisse Monomere (a) zu Verbindungen (I) zu radikalischem Initiator in weiten Grenzen steuerbar. Dabei bestimmt insbesondere der Gehalt an Verbindung (I) das Molekulargewicht, und zwar derart, daß je größer der Anteil an Verbindung (I) ist, desto geringer das erhaltene Molekulargewicht.

[0035] Die Umsetzung gemäß Stufe (i) kann auch in Gegenwart einer oberflächenaktiven Substanz durchgeführt werden.

[0036] Das in der Reaktion gemäß (i) erhaltene Umsetzungsprodukt kann dabei direkt weiter verarbeitet werden, oder aber als Makroinitiator für die weitere Umsetzung gemäß Stufe (ii), wie weiter unten hierin definiert, eingesetzt werden. Ferner ist es möglich, das Umsetzungsprodukt gemäß Stufe (i) als Feststoff zu isolieren und dann weiter umzusetzen oder einer Anwendung zuzuführen.

[0037] Dabei kann in der Umsetzung gemäß Stufe (ii) mindestens ein frei wählbares, radikalisch homo- oder copolymerisierbares Monomer (b) umgesetzt werden, wobei als Monomere (b) die bereits im Rahmen der Erläuterung der Monomeren (a) genannten Monomeren geeignet sind.

[0038] Dabei kann Monomer (b) gleich oder verschieden sein vom in der Stufe (i) eingesetzten Monomer (a). Selbstverständlich können auch Gemische aus zwei oder mehr Monomere als Monomer (a) bzw. Monomer (b) eingesetzt werden. Die Auswahl des Monomers (b) erfolgt prinzipiell nach der gewünschten Struktur des in Stufe (ii) hergestellten Polymers und damit in Abhängigkeit von der angestrebten Verwendung dieses Polymers.

[0039] Im einzelnen sind die folgenden, vorzugsweise einzusetzenden Monomere (b) zu nennen:

Styrol und Derivate, wie z. B. Styrolsulfonsäure, Methacrylsäure und Acrylsäure, sowie die Ester dieser Säuren mit Methanol, Ethanol, Propanol (alle Isomere), Butanol (alle Isomere), Hexan (alle Isomere), Vinylacetat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, N-Vinylverbindungen wie z. B. N-Vinylpyrrolidon, sowie Diene wie Butadien, Isopren, Myrcen und Pentadien.

[0040] Demgemäß beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers (B), das umfaßt:

(ii) Umsetzung des in Stufe (i) erhaltenen Umsetzungsprodukts (A) unter radikalischen Bedingungen in Gegenwart mindestens einem radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (b).

[0041] Die Umsetzung gemäß Stufe (ii) wird prinzipiell nach den üblichen Bedingungen für eine radikalische Polymerisation bzw. nach den in Stufe (i) herrschenden Bedingungen durchgeführt, wobei geeignete Lösungsmittel anwesend sein können.

[0042] Die Durchführung der Stufe (ii) kann dabei in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in Gegenwart von Verbindungen der allgemeinen Formel I oder II durchgeführt werden, die nach Abschluß der Stufe (i) zugesetzt werden.

[0043] Dabei können die Stufen (i) und (ii) im Rahmen des hierin beschriebenen Verfahrens sowohl räumlich als auch zeitlich getrennt voneinander durchgeführt werden, wobei dann selbstverständlich zunächst Stufe (i) und anschließend Stufe (ii) durchgeführt wird. Darüber hinaus können jedoch die Stufen (i) und (ii) auch in einem Reaktor nacheinander durchgeführt werden, d. h. zunächst wird die Verbindung der Formel (I) mit mindestens einem Monomer (a) vollständig

oder teilweise in Abhängigkeit von der gewünschten Anwendung bzw. der gewünschten Eigenschaften, umgesetzt und anschließend mindestens ein Monomer (b) zugegeben und radikalisch polymerisiert oder aber von Anfang an ein Monomergemisch umfassend mindestens ein Monomer (a) und mindestens ein Monomer (b) eingesetzt und mit der Verbindung (I) zur Reaktion gebracht. Dabei wird angenommen, daß die Verbindung (I) zunächst mit dem mindestens einen Monomeren (a) reagiert und anschließend das daraus gebildete Umsetzungsprodukt (A) oberhalb eines bestimmten Molekulargewichts auch mit dem Monomeren (b) reagiert. Diesbezüglich ist insbesondere anzumerken, daß die erfindungsgemäße Copolymerisation nach einer eventuellen Unterbrechung ohne erneute Initiatorzugabe durch Aufheizen auf eine Temperatur bei der der gemäß Umsetzungsprodukt (A) gebildete Makroinitiator wieder zerfällt, weitergeführt werden kann.

10 [0044] Das entstandene Polymer Umsetzungsprodukt (A) kann isoliert oder in situ zum Start der (Weiter)polymerisation neu erwärmt werden. Dabei kann weiteres Monomer (b) direkt zugegeben werden. Dabei kann Monomer (b) gleich oder verschieden zu Monomer (a) sein. Man kann auch von Anfang an Monomergemische einsetzen. Dabei kann der Schritt (ii) gegebenenfalls nach Isolierung der jeweiligen Produkte in den einzelnen Stufen beliebig oft wiederholt werden.

15 [0045] Je nach Reaktionsführung ist es dabei erfindungsgemäß möglich, an den Endgruppen funktionalisierte Polymere, segmentierte Polymere, Block- oder Multiblock- sowie Gradienten(Co)Polymere, sternförmige (Co)Polymere, Pfropf-Copolymere und verzweigte und hypervverzweigte (Co)Polymere herzustellen.

20 [0046] Wie sich aus obigem ergibt, betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung des Polymers (B), das durch das oben definierte Verfahren herstellbar ist, für zahlreiche Anwendungen. Dabei wird die Umsetzung vorzugsweise so durchgeführt, daß ein Polymer (B) erhalten wird, das eine Blockstruktur aufweist. Dabei ist es möglich, in einfacher Weise unter Verwendung einer einfach zugänglichen Verbindung (I) Blockcopolymere bereitzustellen, die z. B. einen hydrophilen Block, z. B. einen (Meth)acrylsäure- oder einen C₁₋₄-Alkyl(meth)acrylat-Block und eine weiteren, vorzugsweise hydrophoben Polymer-Block, z. B. einen Block auf der Basis von vinylaromatischen Monomeren, wie Styrol oder substituierten Styrolen, Acrylnitril, Dienen, sowie nicht-aromatischen Vinylverbindungen wie Vinylacetat, sowie höhere (> C₄)Alkyl(meth)acrylate aufweisen.

[0047] Bevorzugt werden Polymere der folgenden Struktur verwendet:

Poly((meth)acrylsäure-stat-(meth)acrylat-b-(styrol-stat-(meth)acrylat)), wobei der Begriff "(meth)acrylat", Alkylester der Methacrylsäure oder Acrylsäure bezeichnet.

[0048] Im einzelnen sind die folgenden Blockcopolymere zu nennen:

30 Poly(acrylsäure-b-styrol), Poly(methylmethacrylat-b-styrol), Poly(styrol-b-vinylacetat), Poly(methacrylsäure-b-hydroxyethylacrylat), Poly(methacrylsäuremethylester-b-N-vinylpyrrolidon), Poly(methacrylsäuremethylester-b-N-vinylformamid), Poly(methacrylsäuremethylester-b-hydroxyethylacrylat), Poly(methacrylsäuremethylester-b-(styrol-stat-acrylnitril)), Poly(n-butylacrylat-b-styrol-b-n-butylacrylat), Poly(methylmethacrylat-b-styrol-b-methylmethacrylat-b-styrol), Poly(n-butylacrylat-b-styrol-b-n-butylacrylat-b-styrol), Poly((meth)acrylsäurestat-(meth)acrylat-b-(styrol-stat-(meth)acrylat)).

[0049] Im einzelnen sind die folgenden Blockcopolymeren zu nennen:

40 Poly(styrol-b-acrylsäure), Poly(styrol-b-acrylsäuremethylester), Poly(styrol-b-acrylsäureethylester), Poly(styrol-b-methacrylsäure), Poly(styrol-b-methacrylsäuremethylester), Poly(styrol-b-methacrylsäureethylester), Poly(hydroxyethylacrylat-b-methacrylsäure), Poly(N-vinylpyrrolidon-b-Acrylsäuremethylester), Poly(N-vinylpyrrolidon-b-acrylsäureethylester), Poly(N-vinylpyrrolidon-b-Methacrylsäuremethylester), Poly(N-vinylpyrrolidon-b-Methacrylsäureethylester), Poly(N-vinylpyrrolidon-b-Styrol), Poly(N-vinylpyrrolidon-b-vinylacetat), Poly(N-vinylpyrrolidon-b- α -Methylstyrol), Poly(N-vinylformamid-b-Methacrylsäuremethylester), Poly(N-vinylformamid-b-Methacrylsäureethylester), Poly(N-vinylformamid-b-vinylacetat), Poly(N-vinylformamid-b-Acrylsäuremethylester) oder Poly(N-vinylformamid-b-acrylsäureethylester).

45 [0050] Weiterhin sind gemäß der vorliegenden Erfindung herstellbar:

50 Poly(methacrylsäuremethylester-b-(styrol-stat-acrylnitril)), Poly(n-butylacrylat-b-styrol-b-n-butylacrylat), Poly(styrol-b-n-butylacrylat-b-styrol), Poly(styrol-b-n-butylacrylat-b-styrol-b-n-butylacrylat), Poly(methylmethacrylat-b-styrol-b-methylmethacrylat-b-styrol), Poly(n-butylacrylat-b-styrol-b-n-butylacrylat-b-styrol), Poly(styrol-b-polybutadien), Poly(styrol-b-styrol-stat-butadien), Poly(styrol-stat-acrylnitril-b-butadien), Poly(styrol-stat-acrylnitril-b-styrol-stat-butadien), Poly(styrol-stat-acrylnitril-b-styrol-stat-acrylnitril-stat-butadien), Poly(styrol-b-vinylpyrrolidon), Poly(styrol-stat-acrylnitril-vinylpyrrolidon), Poly(n-butylacrylat-b-styrol), Poly(n-butylacrylat-styrol-acrylnitril) und deren ABA/ABC-Dreierblöcke oder höhere Blockpolymere und dergleichen.

55 [0051] Wie eingangs erwähnt, betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der vorstehend beschriebenen Umsetzungsprodukte (A) und/oder (B) zur Verbesserung bzw. Bereitstellung bestimmter Eigenschaften innerhalb von Anwendungsprodukten. Dabei können die hierin beschriebenen Umsetzungsprodukte (A) und/oder Polymere (B) (im folgenden öfters als "Komponenten" bezeichnet) einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden. Ferner ist eine Anwendung der Komponenten an sich oder aber in Form von Lösungen, Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Feststoffen oder Werkstoffen möglich, und zwar in Abhängigkeit von der jeweiligen Verwendungsart. Nachfolgend werden die erfindungsgemäßen Verwendungen einzeln detailliert beschrieben, wobei, wenn möglich, bezug genommen wird auf Druckschriften, in denen die hierin beschriebene Verwendung bereits prinzipiell unter Verwendung anderer Polymere bzw. Umsetzungsprodukte beschrieben wurde.

Verwendung als Beschichtungsmittelbestandteil, insbesondere in Lacken und Anstrichmitteln

65 [0052] Die hierin beschriebenen Umsetzungsprodukte (A) bzw. das Polymer (B) oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon können im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Beschichtungsmittelbestandteil in hierfür geeigneter Form, insbesondere als Polymerdispersionen, verwendet werden.

[0053] Derartige Beschichtungsmittel enthalten neben den genannten Komponenten (A) oder (B) entsprechend ihrem

Einsatzgebiet geeignete Zusatzstoffe (C) wie Polymere, insbesondere Vernetzer, Katalysatoren für die Vernetzung, Initiatoren, insbesondere Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Verstärkerfüllstoffe, Rheologiehilfsmittel, Netz- und Dispergiermittel, Entschäumer, Haftvermittler, Additive zur Verbesserung der Untergrundbenetzung, Additive zur Verbesserung der Oberflächenglätte, Mattierungsmittel, Verlaufsmittel, Filmbildhilfsmittel, Trockenstoffe, Hautverhinderungsmittel, Lichtschutzmittel, Korrosionsinhibitoren, Biozide, Flammenschutzmittel, Polymerisationsinhibitoren, insbesondere Photoinhibitoren oder Weichmacher, wie sie beispielsweise auf dem Kunststoff oder Ledersektor üblich und bekannt sind. Die Auswahl der Zusatzstoffe richtet sich nach dem gewünschten Eigenschaftsprofil des Beschichtungsmittels und dessen Verwendungszweck.

[0054] Diese Beschichtungsmittel können mit den bekannten Methoden der Applikation flüssiger Phasen wie Tauchen, Spritzen, Rakeln, Streichen, Aufwalzen ("Roller Coating") oder Gießen in Form eines flüssigen Vorhangs aufgetragen werden. Beispiele geeigneter Unterlagen sind Filme, Folien, Fasern, Bleche, Gewebe oder Formteile, insbesondere Automobilkarosseriebauteile, aus Metall, Glas, Holz, Papier, Kunststoff, Leder, mineralische Untergründe oder Verbundmaterialien hieraus. Diese Unterlagen können beim Auftrag statisch ruhen oder bewegt werden wie etwa beim "Coil Coating"-Verfahren.

[0055] Weiterhin können solche Beschichtungsmittel in Pulverform, insbesondere bei der Pulverlackierung, zur Anwendung kommen.

[0056] Insbesondere können die Beschichtungsmittel Bestandteile von mehrschichtigen Lackaufbauten sein, wie sie beispielsweise bei der Automobil-Serienlackierung, der Automobil-Reparaturalackierung, der Kunststofflackierung, der Industrielackierung, dem "Container Coating", dem "Coil Coating"-Verfahren oder bei der Möbellackierung anzutreffen sind.

Verwendung als Bestandteil in Tonern

[0057] Toner-Zusammensetzungen können nach verschiedenen bekannten Methoden hergestellt werden, zum Beispiel durch Zusammenmischen und Erwärmen von Harzpartikeln, welche die hierin beschriebenen Komponenten (A) oder (B), zum Beispiel entsprechende Styrol-Butadien-Copolymere, mit Pigmenten wie Magnetit, Ruß oder Gemische davon, sowie farbige Pigmente wie Cyan, Magenta, gelbe, grüne, braune, rote Pigmente oder Gemische davon, und vorzugsweise zwischen 0,5 bis 5 Gew.-% eines Additivs zur Erhöhung der Ladung in einer Extrusionsvorrichtung für Toner, zum Beispiel dem ZSK53 der Firma Werner Pfeleiderer und anschließendes Entfernen der gebildeten Toner-Zusammensetzung aus der Vorrichtung, enthalten. Nach dem Abkühlen wird die Toner-Zusammensetzung in einer geeigneten Micronisier-Vorrichtung, um Toner-Teilchen zu erhalten, die einen mittleren Durchmesser von weniger als ungefähr 25 µm, vorzugsweise 6 bis 12 µm aufweisen, wobei diese Durchmesser mit einem Coulter Counter bestimmt werden. Anschließend findet eine Klassierung der Teilchen statt, wobei Toner-Teilchen mit einem Durchmesser von weniger als 4 µm entfernt werden.

[0058] Details bezüglich derartiger Toner-Zusammensetzungen sind beispielsweise aus der US 5 322 912 bekannt, insbesondere aus den Spalten 11 bis 15 derselben, deren Inhalt bezüglich der Komponenten einer Toner-Zusammensetzung vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird.

Verwendung als Bestandteil in Kosmetika

[0059] Umsetzungsprodukte (A) oder Polymere (B) mit filmbildenden Eigenschaften werden in der Kosmetik als Filmbildner für kosmetische, dermatologische, hygienische und/oder pharmazeutische Formulierungen verwendet und eignen sich insbesondere als Zusatzstoffe für Haar- und Hautkosmetika.

[0060] In den kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen für die Haut können die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte (A) oder Polymere (B) besondere Wirkung entfalten. Die Umsetzungsprodukte (A) oder Polymere (B) können unter anderem zur Feuchthaltung und Konditionierung der Haut und zur Verbesserung des Hautgefühls beitragen.

[0061] Bevorzugt werden die Umsetzungsprodukte (A) oder Polymere (B) zur Festigung, Strukturverbesserung und Formgebung der Haare verwendet. Sie erhöhen die Kämmbarkeit und verbessern den Griff des Haares. Diese Haarbehandlungsmittel enthalten im allgemeinen eine Lösung des Filmbildners in einem Alkohol oder einem Gemisch aus Alkohol und Wasser.

[0062] Eine Anforderung an Haarbehandlungsmittel ist es, dem Haar unter anderem Glanz, Flexibilität und natürlichen angenehmen Griff zu verleihen.

[0063] Die kosmetischen, dermatologischen, hygienischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen können neben den erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukten (A) oder (B) und geeigneten Lösungsmitteln noch übliche Zusätze wie Emulgatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, kosmetische Wirkstoffe wie Phytantriol, Vitamine und Provitamine, beispielsweise Vitamin A, E und C, Retinol, Bisabolol, Panthenol, natürliche und synthetische Lichtschutzmittel, Naturstoffe, Treibmittel, Lösungsvermittler, Repellents, Bleichmittel, Färbemittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel (zum Beispiel Dihydroxyaceton), Mikropigmente wie Titanoxid oder Zinkoxid, Reflektoren, Proteine, beispielsweise Weizen-, Mandel- oder Erbsenproteine, Ceramid, pH- α -Hydroxy-Säuren, Fruchtsäuren, Collagen, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Salze, Verdicker, Gelbildner, Konsistenzgeber, Silikone, Feuchthaltemittel, Rückfetter und weitere übliche Additive enthalten.

[0064] Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte (A) oder Polymere (B) als oder in Beschichtungsmittel(n) für keratinhaltige und keratinanaloge Oberflächen wie Haar, Haut und Nägel verwendet.

[0065] Bei der Formulierung von Haarfestigern ist zu berücksichtigen, daß aufgrund der Umweltbestimmungen zur Kontrolle der Emission flüchtiger organischer Verbindungen (VOC = Volatile Organic Compounds) in die Atmosphäre eine Verringerung des Alkohol- und Treibmittelgehalts erforderlich ist.

[0066] Besonders geeignete Umsetzungsprodukte (A) oder Polymere (B) sind solche, die wasserlöslich sind oder deren

Wasserdispersierbarkeit so groß ist, daß sie in einem Lösungsmittelgemisch Wasser : Ethanol = 20 : 80 (Vol.-% : Vol.-%) in einer Menge von mehr als 0,1 g/l, bevorzugt mehr als 0,2 g/l, löslich sind.

- [0067]** Beispielsweise werden die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte (A) oder Polymere (B) in kosmetischen Mitteln zur Reinigung der Haut verwendet. Solche kosmetischen Reinigungsmittel sind ausgewählt aus Stückseifen, wie Toilettenseifen, Kernseifen, Transparentseifen, Luxusseifen, Deoseifen, Cremeseifen, Babyseifen, Hautschutzseifen, Abrasivseifen und Syndets, flüssigen Seifen wie pastösen Seifen, Schmierseifen und Waschpasten, und flüssigen Wasch-, Dusch-, und Badepräparaten, wie Waschlotionen, Duschbädern, und -gelen, Schaumbädern, Ölbädern und Scrub-Präparaten, Rasierschäume, -lotionen, -cremes.

- [0068]** Sie eignen sich insbesondere für die Haarkosmetik, vorzugsweise in Zubereitungen wie Haarkuren, Haarlotionen, Haarspülungen, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmittel für Dauerwellen, Hot-Oil-Treatment-Präparate, Conditioner, Festigerlotionen, Shampoos, Haarfärbemittel oder Haarsprays.

[0069] Die Hautpflegemittel liegen insbesondere als W/O- oder O/W-Hautcremes, Tag- und Nachtcremes, Augencremes, Gesichtscrmes, Antifaltencremes, Feuchthaltecremes, Bleichcremes, Vitamincremes, Hautlotionen; Pflege-lotionen und Feuchthalte-lotionen vor.

- [0070]** Je nach Anwendungsgebiet können die kosmetischen, hygienischen, dermatologischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen als Spray (Pumpspray oder Aerosol), Schaum, Gel, Gelspray, Lotion oder Mousse appliziert werden.

- [0071]** Weiterhin eignen sie sich für hautkosmetische Zubereitungen wie Gesichtswasser, Gesichtsmasken, Deodorantien, und andere kosmetische Lotionen und für die Verwendung in der dekorativen Kosmetik, beispielsweise als Abdeckstift, Theaterfarbe, in Mascara und Lidschatten, Lippenstiften, Kajalstiften, Eyelinern, Rouges und Pudern und Augenbrauenstiften.

[0072] Außerdem können die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte (A) oder Polymere (B) verwendet werden in Nose-Strips zur Porenreinigung, in Antiaknemitteln, Repellents, Rasiermitteln, Haarentfernungsmitteln, Intimpflegemitteln, Fußpflegemitteln sowie in der Babypflege.

- [0073]** Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte (A) oder Polymere (B) geeignet als Hilfsmittel in der Pharmazie, bevorzugt als oder in Beschichtungsmittel(n) oder Bindemittel(n) für feste Arzneiformen. Sie können auch in Cremes und als Tablettenüberzugsmittel und Tablettenbindemittel verwendet werden.

- [0074]** Die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte (A) Polymere (B) sind in den kosmetischen, dermatologischen, hygienischen Zubereitungen in einer Menge im Bereich von etwa 0,001 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

[0075] Als geeignete Lösungsmittel sind insbesondere zu nennen Wasser und niedrige Monoalkohole oder Polyole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und Mischungen davon; bevorzugte Monoalkohole oder Polyole sind Ethanol, i-Propanol, Propylenglycol, Glycerin und Sorbit.

- [0076]** Als weitere Zusätze können enthalten sein Fettkörper wie mineralische und synthetische Öle, wie zum Beispiel Paraffine, Siliconöle und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen, tierische und pflanzliche Öle, wie zum Beispiel Sonnenblumenöl, Kokosöl, Avocadoöl, Olivenöl, Lanolin, oder Wachse, Fettsäuren, Fettsäureester, wie zum Beispiel Triglyceride von C₆ bis C₃₀-Fettsäuren, Wachsester wie Jojobaöl, Fettkohole, Vaseline, hydriertes Lanolin. Selbstverständlich können auch Mischungen derselben verwendet werden.

- [0077]** Übliche Verdickungsmittel in derartigen Formulierungen sind vernetzte Polyacrylsäure und deren Derivate, Polysaccharide wie Xanthan-gum, Agar-Agar, Alginate oder Tylosen, Cellulosederivate, zum Beispiel Carboxymethylcellulose oder Hydroxycarboxymethylcellulose, Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon.

[0078] Es können auch andere Polymere nach der Polymerisation den erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukten (A) oder Polymeren (B) beigemischt werden, falls spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

- [0079]** Als herkömmliche Polymere eignen sich dazu beispielsweise anionische, kationische, amphotere und neutrale Polymere.

Verwendung als Harzmasse

- [0080]** Bei der Verwendung der hierin beschriebenen Komponenten (A) und (B) als Harzmasse wird auf die DE-A 196 36 058 bezug genommen, die eine Styrolharzmasse beschreibt. Selbstverständlich sind auch andere Harzmassen, wie zum Beispiel Polymere auf der Basis von Acrylsäure-Butadien und -Styrol, bzw. Acrylsäure-Styrol-Acrylsäure bzw. Copolymere von Styrolen und Acrylnitril in gleicher bzw. analoger Weise herstellbar. Nachfolgend ist eine derartige Harzmasse am Beispiel einer Styrolharzmasse beschrieben.

- [0081]** Erfindungsgemäß kann das (Co)Polymere mit mindestens einem weiteren Polymeren abgewischt werden. Geeignet sind hierzu beispielsweise die in der EP-B 0 512 951, insbesondere auf S. 4, Z. 6 bis S. 5, Z. 33 beschriebenen Polymeren.

- [0082]** Die Harzmasse kann, wenn gewünscht, Gleitmittel, Antistatikmittel, Antioxidantien, Hitzestabilisatoren, Ultraviolettabsorber, Pigmente, Farbstoffe, Nucleierungsmittel, Kautschuke, Füllstoffe, Mattierungsmittel, Schönungsmittel, Flammenschutzmittel, Treibmittel, Entformungsmittel sowie die in der WO 97/27233 S. 5, Z. 1 bis S. 5, Z. 37 und in der EP-B 0 512 951, S. 6, Z. 6-21 und S. 7, Z. 23-41 genannten Zusatzstoffe und Weichmacher wie Mineralöl enthalten.

- [0083]** Die gemäß der vorliegenden Anmeldung genannten Polymere werden erfindungsgemäß zur Verarbeitung zu Formkörpern, Folien, Fasern und Schäumen verwendet. Dabei ist das rheologische und thermische Verhalten für die Gebrauchs- und Verarbeitungseigenschaften bestimmend. Um eine möglichst problemlose Verarbeitung zu gewährleisten, ist es wichtig, die Viskosität in der Schmelze niedrig zu halten, so daß die hier genannten Polymere, die eine geringe Viskosität aufweisen, besonders gut geeignet sind.

[0084] Im allgemeinen werden die Polymere vor ihrer Verarbeitung zu Formkörpern, Folien, Fasern und Schäumen mit Zusatzstoffen versetzt, die zur Modifizierung der Grundeigenschaften (Modifier, Weichmacher, Füll- und Verstärker-

stoffe, Flammenschutzmittel, Antistatika, Farbstoffe, Pigmente, etc.) oder für die reibungslose Durchführung der Verarbeitung (Stabilisatoren, Gleitmittel, Trennmittel, etc.) nützlich sind. Die erfindungsgemäßen eingesetzten Polymeren können auch im Gemisch mit anderen Polymeren, wie Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polycarbonat (PC), Polyamid (PA 6), Polyamid 66 (PA 66), Polyamid 12 (PA 12), Polyamid 4,6 (PA 4,6), Mischpolyamide, Polypropylenoxid (PPO), Polyetherimiden, Polyetherketonen, Polyimiden, Acrylnitril-Butadien-Styrol-(Polymer) (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester-(Polymer) (ASA), Poly(amid-imiden), Polybutadien, Poly(meth)acrylate, Epoxidharzen, Polyethylen. (PE), Polypropylen (PP), EPDM (Ethylene Propylene Diene-Monomer-Rubber), Copolymeren aus α -Olefinen, Polyvinylchlorid (PVC), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polystyrol (PS), Styrol-Acrylnitril-Copolymer (SAN), Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, thermoplastische Polyurethan-Elastomere (TPU), Polylactid, sowie Polymere, beschrieben in Kapitel 5 des Polymer Handbook, 3 ed. Brandrup, J. und Immergut, EH, Her. John Wiley and Sons, 1989, New York, sowie deren Mischungen und Copolymeren und Blockcopolymeren eingesetzt werden. Weitere geeignete Zusatzstoffe und Polymere sind dem Fachmann bekannt.

a) Compoundieren

[0085] Die Zusatzstoffe und weiteren Polymere werden im allgemeinen mit dem hier genannten Polymer durch ein der Verarbeitung vorgeschaltetes Compoundieren, d. h. Konfektionieren oder Aufbereiten, eingebracht und die Ausgangsmaterialien in eine verarbeitungsfertige Form überführt. Geeignete Compoundierverfahren sind Mischen, gegebenenfalls anschließendes Walzen und Kneten (Plastifizieren) und gegebenenfalls daran anschließendes Granulieren.

b) Verarbeitung

[0086] Die Formkörper, Folien, Fasern und Schäume können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Im allgemeinen können die gemäß der vorliegenden Anmeldung genannten Polymere mittels jeden üblichen Verfahrens zu Formkörpern, Folien, Fasern und Schäumen verarbeitet werden. Geeignete Verfahren sind im folgenden aufgeführt.

Drucklose Verarbeitungsverfahren

[0087] Geeignete drucklose Verarbeitungsverfahren, die z. B. zur Verarbeitung niedrig viskoser Schmelzen geeignet sind, sind Gießen, beispielsweise Monomerguß und Foliengießen, Tauchen, beispielsweise Pastentauchen, Streichen und Schäumen.

Verarbeitung unter Druck

[0088] Bei der Verarbeitung unter Druck wird zuerst durch Wärmeeinwirkung eine Schmelze hergestellt, die anschließend verformt und durch Abkühlung fixiert wird. Geeignete Verarbeitungsverfahren unter Druck sind Pressen sowie Walzen und Kalandrieren, wobei zur formgebenden Verarbeitung mehrstufige Walzwerke mit Zusatzeinrichtungen erforderlich sind (Walzschmelverfahren, Kalandrieren), Extrudieren (Strangpressen), womit z. B. endloses Halbzeug wie Rohre, Schläuche, Profile, Platten, Folien, Drahtummantelungen, Monofilis etc. sowie nach dem Extrusionsverfahren Hohlkörper erzeugt werden können. Hohlkörper-Blasverfahren zur Herstellung geschlossener (z. B. Spielzeug) oder einseitig offener (z. B. Flaschen, Behälter) Hohlkörper aus schlauchartigen Vorformulierungen, z. B. das bereits genannte Extrusionsblasverfahren und Spritzblasverfahren. Ein weiteres wichtiges Verarbeitungsverfahren unter Druck ist das Spritzgießen, wodurch eine Vielzahl komplizierter Formen herstellbar sind.

[0089] Bevorzugt erfolgt die Verarbeitung durch Extrusion, Hohlkörper-Blasverfahren und Spritzguß, besonders bevorzugt durch Spritzguß.

[0090] Bei einer Verarbeitung von Polymeren durch Extrusion oder Hohlkörper-Blasverfahren ist es vorteilhaft, wenn die verwendeten Polymere eine niedrige Scherviskosität in der Schmelze aufweisen, das heißt, daß die Scherviskosität der Polymere bei dem im Extruder bei hohen Temperaturen erfolgenden Aufschmelzen gering ist. Demgegenüber sollte die Scherviskosität bei niedrigeren Temperaturen, wenn die Formmasse den Extruder verläßt, in einer üblichen Größenordnung liegen.

[0091] Bei einer Verarbeitung der in der vorliegenden Anmeldung genannten Polymere durch Spritzguß ist es vorteilhaft, wenn die Polymere eine niedrige Viskosität in der Schmelze aufweisen.

c) Umformen

[0092] An die Verarbeitung kann sich gegebenenfalls ein Umform-Verfahren anschließen. Das spanlose Umformen von Halbzeugen durch Anwendung äußerer Kräfte und Wärme dient zur Festigkeitssteigerung bzw. zur Formänderung. Geeignete Umformverfahren sind beispielsweise das Recken (Verstrecken) und das Thermoformen, z. B. das Tiefziehen, wodurch Halbzeug in Form von Platten und Folien umgeformt werden kann. Bevorzugt erfolgt das Umformen durch Tiefziehen.

Verwendung als Retentionsmittel für die Papierherstellung

[0093] Die hierin beschriebenen Komponenten (A) und (B) können auch als Retentionsmittel bei der Herstellung von allen Papiersorten und Kartonen verwendet werden. Diesbezüglich nehmen wir bezug auf die DE 197 19 059 und die darin beschriebenen Papiersorten und Kartone.

[0094] Vorzugsweise eignen sich diese Komponenten zum Einsatz bei der Herstellung von Papier auf Sulfit- oder Sulfatzellstoff im gebleichten oder ungebleichten Zustand, wobei dieses Fasermaterial bis zu 100 Gew.-% Holzschliff und/

oder Altpapier enthalten kann und schon deshalb einen hohen Anteil an mineralischen Füllstoffen, Pigmenten und fasrigen Feinstoffen aufweist.

[0095] Die Komponenten (A) bzw. (B) werden der Papierstoffdispersion in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 1,0 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse, vor dem Stoffauflauf der Papiermaschine zugesetzt. Der Zusatz erfolgt zu der Dispersion, die als Füllstoffe bereits Calciumcarbonat, Kaolin, Aluminiumsilikat und -oxidhydrate, Satinweiß, Talkum, Gips, Baryt, Calciumsilikat und Lithopene, Kieselsur sowie synthetische, organische Füllstoffe aus dem Recyclingmaterial enthalten kann oder zugesetzt wurde.

[0096] Der Zusatz der Komponenten (A) bzw. (B) erfolgt vorteilhaft zur Stoffdispersion in der Maschinenbütte, vor dem Vertikalsichter und vor oder nach der Stoffaufpumpe vor der Blattbildung.

[0097] Durch die Verwendung der Komponenten (A) bzw. (B) wird eine ausgezeichnete Retention der Füllstoffe erreicht und eine Beeinträchtigung der Festigkeitswerte trotz der Erhöhung des Füllstoffs und damit des Aschegehalts des Papiers überraschenderweise vermieden. Insbesondere gilt dies beim Einsatz von Stoffdispersionen, die Anteile von Altpapier oder Holzstoffen wie Holzschliff und thermomechanischen Stoff (TMP) enthalten oder daraus bestehen.

[0098] Es wurde auch festgestellt, daß durch die Verwendung der Komponenten (A) bzw. (B) die Wirkung von optischen Aufhellern, die zur Verbesserung des Weißgrades dem Papierstoff zugesetzt werden, nicht beeinträchtigt wird.

Verwendung als Solubilisator in pharmazeutischen und kosmetischen Formulierungen

[0099] Die hierin beschriebenen Komponenten (A) und (B) können auch als Solubilisatoren, d. h. Lösungsvermittler in pharmazeutischen und kosmetischen Formulierungen eingesetzt werden.

[0100] Pharmazeutische und kosmetische Formulierungen können durch Verarbeiten der Komponenten (A) und/oder (B) mit pharmazeutischen oder kosmetischen Wirkstoffen nach herkömmlichen Methoden und unter Einsatz bekannter Wirkstoffe erhalten werden.

[0101] Die verwendeten pharmazeutischen oder kosmetischen Wirkstoffe sind in Wasser schwer lösliche Substanzen, die eine Wasserlöslichkeit von 10 g/l oder geringer besitzen. Die Wirkstoffe können aus jedem Indikationsbereich kommen. Als Beispiele seien hier Benzodiazepine, Antihypertensiva, Vitamine, Cytostatika, Anästhetika, Neuroleptika, Antidepressiva, Antibiotika, Antimykotika, Fungizide, Chemotherapeutika, Urologika, Thrombozytenaggregationshemmer, Sulfonamide, Spasmolytika, Hormone, Immunglobuline, Sera, Schilddrüsen therapeutika, Psychopharmaka, Parkinsonmittel und andere Antihyperkinetika, Ophthalmika, Neuropathiepräparate, Calciumstoffwechselregulatoren, Muskelrelaxantia, Narkosemittel, Lipidsenker, Lebertherapeutika, Koronarmittel, Kardiaka, Immuntherapeutika, regulatorische Peptide und ihre Hemmstoffe, Hypnotika, Sedativa, Gynäkologika, Gichtmittel, Fibrinolytika, Enzympräparate und Transportproteine, Enzyminhibitoren, Emetika, durchblutungsfördernde Mittel, Diuretika, Diagnostika, corticoide, Cholinergika, Gallenwegstherapeutika, Antihistaminika, Broncholytika, Betarezeptorenblocker, Calciumantagonisten, ACE-Hemmer, Arteriosklerosemittel, Antiphlogistika, Antikoagulantia, Antihypotonika, Antihypoglykämika, Antihypertonika, Antifibrinolytika, Antepileptika, Antiemetika, Antidota, Antidiabetika, Antiarrhythmika, Antianämika, Anti-allergika, Anthelminthika, Analgetika, Analeptika, Aldosteronantagonisten, Abmagerungsmittel genannt.

[0102] Die Verwendung der neuen Verbindungen als Lösungsvermittler erfolgt in bekannter Weise. So wird beispielsweise der Wirkstoff mit diesen gemischt und gegebenenfalls unter leichtem Erwärmen Wasser zugesetzt, oder die neuen Verbindungen werden gegebenenfalls unter leichtem Erwärmen in Wasser unter paralleler oder anschließender Wirkstoffzugabe gelöst.

Verwendung als Inkrustationsinhibitor und/oder "soil release"-Polymere in Waschmitteln

[0103] Die hierin beschriebenen Komponenten (A) und/oder (B), vorzugsweise hydrophob modifizierte Copolymerisate der vorstehend beschriebenen Art, können auch als Inkrustationsinhibitoren und/oder "soil release"-Polymer in Waschmitteln eingesetzt werden. Bezüglich der allgemeinen Formulierung von derartigen Waschmitteln und der Funktion als Inkrustationsinhibitor und/oder "soil release"-Polymer wird auf die DE-A 196 08 044 Bezug genommen.

[0104] Dabei werden die Komponenten (A) und/oder (B), vorzugsweise in hydrophob modifizierter Form, als inkrustationsinhibitorischer Zusatz in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-% in pulverförmigen Waschmitteln eingesetzt. Ihr Anteil an pulverförmigen Textilwaschmitteln beträgt meistens 0,05 bis 15 Gew.-%.

[0105] Unter Reinigungsmitteln sollen beispielsweise Reiniger für harte Oberflächen verstanden werden, zum Beispiel für die Metall-, Kunststoff-, Glas und Keramikreinigung, Fußbodenreiniger, Sanitärreiniger, Allzweckreiniger im Haushalt und in gewerblichen Anwendungen, technische Reiniger (für den Einsatz in Autowaschanlagen oder Hochdruckreinigern), Kaltreiniger, Geschirreiniger, Klarspüler, Desinfektionsreiniger, Reiniger für die Nahrungsmittel- und Getränkeindustrie, insbesondere als Flaschenreiniger, als CIP-Reiniger ("Cleaning-In-Place") in Molkereien, Brauereien und sonstigen Betrieben von Nahrungsmittelherstellern. Reiniger, die die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerisationsmischungen enthalten, eignen sich besonders zum Reinigen harter Oberflächen, wie Glas, Kunststoff und Metall. Die Reiniger können alkalisch, sauer oder neutral eingestellt sein. Sie enthalten üblicherweise Tenside in Mengen von etwa 0,2 bis 50 Gew.-%. Hierbei kann es sich um anionische, nicht-ionische oder kationische Tenside sowie um Mischungen von Tensiden handeln, die miteinander verträglich sind, zum Beispiel Mischungen aus anionischen und nicht-ionischen oder aus kationischen und nicht-ionischen Tensiden. Alkalische Reiniger können enthalten Soda, Pottasche, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumsesquicarbonat, Kaliumsesequicarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Aminbasen, wie Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Ammoniak oder Silikat in Mengen bis zu 60 Gew.-%, in einigen Fällen sogar bis zu 80 Gew.-%. Die Reiniger können außerdem Zitrone, Glukonate, oder Tartrate, in Mengen bis zu 80 Gew.-% enthalten. Sie können in fester oder flüssiger Form vorliegen.

[0106] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Komponenten (A) und/oder (B) können als Co-Builder aufgefaßt werden. Da sie eine signifikante Erniedrigung der Inkrustation beim Waschen von Textilien bewirken, können sie auch als Inkrustationsinhibitoren bezeichnet werden. Die Waschmittel können pulverförmig sein oder auch in flüssiger Einstellung

vorliegen. Die Zusammensetzung der Wasch- und Reinigungsmittel kann sehr unterschiedlich sein. Wasch- und Reinigungsformulierungen enthalten üblicherweise 2 bis 50 Gew.-% Tenside und gegebenenfalls Builder. Diese Angaben gelten sowohl für flüssige als auch für pulverförmige Waschmittel. Wasch- und Reinigungsformulierungen, die in Europa, in den USA und in Japan gebräuchlich sind, findet man beispielsweise in "Chemical and Engn. News", Band 67, 35 (1989), tabellarisch dargestellt. Weitere Angaben über die Zusammensetzung von Wasch- und Reinigungsmitteln können "Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1983, 4. Auflage, Seiten 63 bis 160, entnommen werden.

[0107] Unter phosphatreduzierten Waschmitteln sollen solche Formulierungen verstanden werden, die höchstens 25 Gew.-% Phosphat enthalten, berechnet als Pentanatriumtriphosphat. Bei den Waschmitteln kann es sich um Vollwaschmittel oder um Spezialwaschmittel handeln. Als Tenside kommen sowohl anionische als auch nicht-ionische oder Mischungen aus anionischen und nicht-ionischen Tensiden in Betracht. Der Tensidgehalt der Waschmittel beträgt vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-%.

[0108] Als Tenside können sowohl anionische als auch nicht-ionische Tenside enthalten sein, wobei wir bezüglich einsetzbarer, individueller anionischer und/oder nicht-ionischer Tenside auf die bereits oben genannte DE-A 196 08 044 verweisen.

[0109] Darüber hinaus enthalten die pulver- oder granulatförmigen Waschmittel sowie gegebenenfalls auch strukturierten Flüssigwaschmittel weitere in Waschmitteln übliche Komponenten, zum Beispiel einen oder mehrere anorganische Builder, Bleichmittel, Enzymsysteme, "soil release"-Polymere und/oder Vergrauungsinhibitoren, wobei diesbezüglich ebenfalls auf die DE-A 196 08 044 für weitere Details zu diesen Komponenten verwiesen wird.

[0110] Im Zusammenhang mit "soil release"-Polymeren sei hier angeführt, daß sich auch die hierin beschriebenen Polymere (B) aufgrund der Möglichkeiten, sie im Rahmen des hier beschriebenen Herstellungsverfahrens bezüglich ihrer Eigenschaften nahezu frei wählbar zu modifizieren, besonders geeignet sind. So ist es zum Beispiel möglich insbesondere amphiphile Pfropf oder Copolymere, wie hierin beschrieben, einzusetzen, wobei insbesondere amphiphile Pfropf- oder Copolymere von Vinyl- und/oder Acrylestern auf Polyalkylenoxiden zu nennen sind.

Verwendung als Filtrierhilfsmittel, zur Getränkeschönung bzw. -klärung

[0111] Die hierin beschriebenen Komponenten (A) und/oder (B) können auch als Filtrierhilfsmittel und zur Getränkeschönung bzw. -klärung eingesetzt werden. Hierzu nehmen wir bezug auf die EP-B 0 351 363, deren diesbezüglicher Inhalt vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird. Diesbezüglich nehmen wir insbesondere bezug auf den Abschnitt ausgehend Sp., Z. 10 bis Sp. 6, Z. 29 dieser Druckschrift.

[0112] Dabei ist es besonders vorteilhaft, das Filtrationshilfsmittel, also die hierin beschriebenen Komponenten (A) und (B) dem Unfiltrat kontinuierlich zuzudosieren. Dies kann vor allem durch Zudosieren in einem Arbeitsgang oder aber durch Zudosieren beim Crossflow-Kreislauf realisiert werden. Vorteilhaft ergibt sich dabei, daß das Stabilisierungsmittel mit dem Unfiltrat im Kreislauf durch die Membranfilter der Crossflow-Filtrationsanlage gepumpt wird. Der Kreislauf kann dabei entweder direkt vom Ausgang der Filtrationsanlage über eine Pumpe zurück zu deren Eingang geschlossen werden. Es ist aber auch möglich, den Kreislauf über den Arbeitstank zu schließen, d. h., daß das Unfiltrat laufend vom Arbeitstank durch die Membranfilter gepumpt wird und das am Ausgang der Filtrationsanlage anstehende Retentat mit dem darin enthaltenden Stabilisierungsmittel zurück in den Arbeitstank gefördert wird. Durch die geringe Porengröße derartiger Crossflow-Membranfilter (0,001 bis 1 µm bei Ultrafiltration bzw. etwa 0,1 bis 1 µm bei Mikrofiltration) wird zuverlässig verhindert, daß gebundene oder gefällte Gerbstoffe bzw. Eiweißstoffe in das Filtrat gelangen. Diese werden vielmehr mit dem Retentat bis zum Abschluß eines Filtrationszyklus auf der Unfiltrat-Seite der Membranfilter umgepumpt.

[0113] Das Filtrierhilfsmittel kann dabei "verloren" zudosiert werden und zusammen mit den Trübstoffen nach Abschluß eines Filtrationszyklusses aus der Filtrationsanlage abgeführt werden. Besonders bewährt haben sich zum Einsatz Polyvinyl-Polypyrrolidon (PVPP) bzw. weitere hierin beschriebene Blockcopolymere und Kieselgel.

[0114] Sofern das Unfiltrat hohe Trübstoff-Anteile enthält, läßt sich die Filtrationsleistung der Membranfilter erhöhen, wenn den Membranen ein körniges oder faseriges Filterhilfsmittel zum Schutz der Membranporen vor Verstopfung durch Trübstoffe zugeführt wird.

[0115] Unter "körnig" werden dabei solche Filterhilfsmittel verstanden, die aus regelmäßig oder unregelmäßig geformten Teilchen bestehen, die sich weder im Unfiltrat lösen noch unter dem Einfluß des Transmembrane-Drucks miteinander verkleben oder anderweitig kompaktiert werden. Derart aus körnigen Teilchen bestehende Filterhilfsmittel werden erfindungsgemäß trotz der Crossflow-Querströmung entlang der Membranoberfläche abgelagert und können so die Bildung von durchgehenden Deckschichten aus Trübstoffen verhindern.

[0116] Das Filterhilfsmittel kann vorteilhaft als Deckschicht direkt auf die Membranoberfläche aufgebracht werden. Dadurch werden die Poren der Membranoberfläche zuverlässig gegen das Verstopfen durch Trübstoffe geschützt.

[0117] Die Deckschicht soll dabei eine Schichtdicke von 1 bis 20 µm, vorzugsweise von 1 bis 8 µm aufweisen; sie stellt also keine Filterschicht im konventionellen Sinne, sondern eine Schutzschicht für die eigentliche Membranfilterschicht dar.

[0118] Das Filterhilfsmittel kann vor dem Beginn des Filtrationsvorgangs auf die Membranoberfläche aufgebracht werden. Dadurch wird eine Deckschicht erzeugt, die ausschließlich aus dem Filterhilfsmittel besteht und frei ist von Beimengungen aus Trübstoffen. Dies läßt sich erreichen, wenn zum anfahren eines Filtrationszyklusses zunächst die Membran mit einem Medium überströmt wird, das keine wesentlichen Anteile von Trübstoffen enthält, wenn zur Bildung der Deckschicht dem Medium Filterhilfsmittel beigegeben wird, und wenn sodann das Unfiltrat der Membran zugeführt wird. Eine solche Deckschicht läßt sich einfach dadurch erzeugen, daß der Filtrationszyklus mit Wasser angefahren wird, dem Filterhilfsmittel beigegeben wird. Sobald die Deckschicht erzeugt ist, kann das Wasser als Vorlauf aus dem Filter gedrückt und Unfiltrat zugeführt werden.

[0119] In vielen Anwendungsfällen kann es vorteilhaft sein, wenn dem Unfiltrat das Filterhilfsmittel beigegeben wird.

Sofern aufgrund der im Unfiltrat vorhandenen Trübstoffe keine ausgeprägte Tendenz zur schnellen Bildung von Trübstoff-Deckschichten besteht, kann der Filtrationszyklus auf diese Weise angefahren werden. Dabei bildet sich dann eine Deckschicht des Filterhilfsmittels, in die gewisse Anteile von Trübstoffen eingelagert sind. Alternativ ist es jedoch auch möglich, nach der Bildung einer Deckschicht aus Filterhilfsmittel nach dem Anfahren mit Wasser oder Filtrat zusätzlich

Unfiltrat laufend oder diskontinuierlich Filterhilfsmittel beizugeben. Die Teilchen des Filterhilfsmittels stören allfällige

Trübstoff-Schichten, so daß sie durchlässiger werden. Außerdem verhindern die körnigen Filterhilfsmittel die Bildung kompakter Schichte, so daß die Crossflow-Strömung Trübstoff-Anlagerungen leichter lösen kann.

[0120] Der Schutz der Membranporen vor Verstopfung wird besonders zuverlässig gewährleistet, wenn Filterhilfsmittel mit einer Korngröße aufgebracht wird, die größer ist, als die Porengröße der Filter-Membrane. Besonders bewährt hat sich eine Korngröße von 1 bis 80 µm, wobei sich durch entsprechende Wahl der Korngrößenverteilung, zum Beispiel 60% bis 80% der Teilchen im Bereich von 1 µm bis 4 µm, in diesem Bereich das Filterhilfsmittel im Hinblick auf das zu filtrierende Medium und die darin enthaltenen Trübstoffe optimieren läßt. Besonders gute Durchlässigkeit und große Filtrations-Oberfläche läßt sich erzielen, wenn als Filterhilfsmittel Kieselgur verwendet wird.

[0121] Bezüglich weiterer Details wird auf die EP-B 0 351 363, wie oben dargelegt, verwiesen.

Verwendung als Komponenten in Desinfektionsmitteln

[0122] Bezüglich dieser Verwendung wird hierin bezug genommen auf die EP-A 0 756 820, die sich auf die Verwendung von Dextrinen in Desinfektionsmitteln bezieht. Diese Dextrine sind jedoch alleine nicht in der Lage, ausreichend stabile Iodkomplexe zu bilden. Überraschenderweise können sie es aber in Mischung mit den hierin beschriebenen Umsetzungsprodukten (A) bzw. den Polymeren (B), da diese Copolymere ebenfalls in der Lage sind, Iod aufzunehmen, und zwar mit einer dem Dextrin vergleichbaren Bindungskraft, beispielsweise Homopolyvinylpyrrolidone und Blockcopolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Styrol, Methylmethacrylat, Methylacrylat, Hydroxymethylacrylat oder Hydroxyethylacrylat.

[0123] Die daraus resultierenden Desinfektionsmittel weisen eine verbesserte Stabilität und dadurch auch hinsichtlich der desinfizierenden Wirkung verbesserte Eigenschaften auf.

[0124] Die Zubereitungen können in Form von Salben, Lösungen, Shampoos, Cremes, Seifen, Gelen, Suppositorien, in Gelatinekapselform, Gurgellösungen, Sprays oder Stiften, wie Lippenstiften, eingesetzt werden. Bevorzugt werden dabei Formulierungen mit einem pH-Wert von 1 bis 8, bevorzugt 2 bis 7 und besonders bevorzugt 3 bis 6.

[0125] Weiterhin können erfindungsgemäß Tabletten aus dextrinhaltigem Iodophor hergestellt werden. Besonders vorteilhaft ist daran, daß der Iodophor überraschenderweise, im Gegensatz zu bekannten Iodophoren, direkt tablettierbar ist, also ohne weitere Tablettier-Bindemittel zu Tabletten gepreßt werden kann. Auf diese Weise können in einfacher und wirtschaftlicher Weise bindemittelfreie Iodophor-Tabletten erhalten werden. Gewünschtenfalls können auch geringe Mengen an Additiven, wie Schmiermittel, beispielsweise Polyethylenglykole oder Fettsäuresalze, wie Magnesiumstearat, in die Tabletten eingearbeitet werden, ebenso auch Sprengmittel, wie beispielsweise Crospovidon.

[0126] Besonders vorteilhaft sind Brausetabletten, enthaltend dextrinhaltigen Iodophor und Alkali- und/oder Erdalkali-Hydrogencarbonate oder Carbonate. Durch das Aufschwimmen der Tablette kann die aktive Substanz gleichmäßiger im Wasser verteilt werden, ohne daß Umrühren erforderlich wäre. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn größere Wassermengen behandelt werden sollen, beispielsweise bei der Trinkwasserbehandlung oder beim Fisch-Farming.

[0127] Die dextrinhaltigen Iodophore können auch zu Pellets oder Granulaten verarbeitet werden, ohne daß Bindemittel zugesetzt werden müssen.

[0128] Die Tabletten, Pellets oder Granulate können auch als Depotpräparate mit langsam löslichen Überzügen hergestellt werden.

[0129] Die Zubereitungen eignen sich vor allem zur Verwendung in der Grobdesinfektion von Oberflächen wie auch der Feindesinfektion. So können sie in Mitteln zur Haut- und Schleimhautantisepsis oder zur chirurgischen und hygienischen Händedesinfektion eingesetzt werden.

[0130] Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch zur Herstellung von Mitteln zur Behandlung von Hauterkrankungen, wie Dekubitus, variköse Ulcera, Hautmykosen, Pyodermien, Akne, Vaginitiden sowie zur Behandlung von Brandwunden.

[0131] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen für den Bereich der Veterinärmedizin verwendet werden, beispielsweise in der Gerätedesinfektion, zur Euterdesinfektion, in der Fischzucht, beispielsweise zur Desinfektion von Fischeiern, in der Stalldesinfektion, vor allem bei der Hühnerzucht, speziell im Eiablagebereich. Sie eignen sich auch zur Herstellung von Arzneimitteln zur Behandlung von Diarrhoe bei Tieren.

[0132] Gerade beim Einsatz in der Veterinärmedizin oder bei der Tieraufzucht ist es von Vorteil, Tabletten, Granulate oder Pellets einzusetzen. Diese Formen sind besser dosierbar als Pulver, vermeiden Staubbelastungen, können direkt appliziert werden oder einfach mit Futter vermischt werden.

Verwendung als elastomere Bindemittel in Druckplatten

[0133] Diesbezüglich nehmen wir bezug auf die DE 29 80 246.8.

[0134] Als elastomere Bindemittel eignen sich beispielsweise elastomere polymere Bindemittel, zum Beispiel Polyalkadiene, Vinylaromat/Alkadien-Copolymerisate und -Blockpolymerisate, Alkadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Ethylen/Propylen-Copolymerisate, Ethylen/Propylen/Alkadien-Copolymerisate, Ethylen/Acrylsäure-Copolymerisate, Alkadien/Acrylsäure-Copolymerisate, Alkadien/Acrylat/ Acrylsäure-Copolymerisate und Ethylen/(Meth)Acrylsäure/(Meth)Acrylat-Copolymerisate, jeweils wie oben beschrieben hergestellt.

[0135] Ganz besonders gut geeignet sind Elastomere, welche konjugierte Alkadiene wie Butadien oder Isopren und Styrol einpolymerisiert enthalten. Das elastomere Bindemittel ist in der photopolymerisierbaren Zylinderschicht in einer Menge von 50 bis 95, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der in der Zylinderschicht enthal-

tenden Komponenten, enthalten.

[0136] Des weiteren enthält die erfindungsgemäß verwendete photopolymerisierbare reliefbildende Zylinderschicht übliche und bekannte copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte organische Verbindungen, welche mit den polymeren Bindemitteln verträglich sind, in einer Menge von 1 bis 60, vorteilhafterweise von 2 bis 50, und insbesondere von 3 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Zylinderschicht. Die Bezeichnung "verträglich" zeigt an, daß die betreffenden Monomere mit dem elastomeren Bindemittel so gut abmischbar sind, daß in der betreffenden photopolymerisierbaren reliefbildenden Zylinderschicht keine Trübungen oder Schlieren hervorgerufen werden. Beispiele geeigneter Monomere sind die üblichen und bekannten Acrylate und Methacrylate von ein- oder mehrwertigen Alkoholen, Acryl- und Methacrylamide, Vinylether und Vinylester, Allylether und Allylester sowie Fumar- oder Maleinsäurediester, insbesondere die Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit ein- oder vorzugsweise mehrwertigen Alkoholen, wie zum Beispiel Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit Äthandiol, Propandiol, Butandiol, Hexandiol, Oxaalkandiol, wie zum Beispiel Diethylenglykol, oder Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit drei- oder mehrwertigen Alkoholen, wie zum Beispiel Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Sorbit. Beispiele für besonders geeignete mono- und polyfunktionelle Acrylate oder Methacrylate sind Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Lauryl(meth)acrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Ethylenglykol-di(meth)acrylat, Butandiol-1,4-di(meth)acrylat, Neopentylglykol-di(meth)acrylat, 3-Methylpentandiol-di(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 1,1,1-Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Di-, Tri- und Tatrethylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat oder Pentaerythrit-tetra(meth)acrylat, des weiteren Poly(ethylenoxid)di(meth)acrylat, ω -Methylpoly(ethylenoxid)- α -yl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethylacrylat, ein Umsetzungsprodukt aus 1 mol Glycerin, 1 mol Epichlorhydrin und 3 mol Acrylsäure sowie Glycidylmethacrylat und Bisphenol-A-diglycidetheracrylat.

[0137] Es eignen sich auch Gemische photopolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter organischer Verbindungen, sowie zum Beispiel Gemische monofunktioneller (Meth)acrylate, wie zum Beispiel Hydroxyethylmethacrylat mit polyfunktionellen (Meth)acrylaten der oben aufgeführten Art.

[0138] Außer den (Meth)acrylsäureestern eignen sich auch Derivate von (Meth)acrylsäureamiden, wie zum Beispiel N-Methylol-(meth)acrylamidether von Polyolen (zum Beispiel Glykol).

[0139] Neben elastomerem Bindemittel und copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten monomeren Verbindungen enthält die durch aktinische Strahlung vernetzbare Zylinderschicht (= lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht) einen oder mehrere Photoinitiatoren, wie zum Beispiel Benzoin oder Benzoinderivate, wie Benzoinether geradkettiger oder verzweigter Monoalkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Benzoinmethyl-, -ethyl-, -isopropyl-, -n-butyl-, -isobutylether, symmetrisch oder unsymmetrisch substituierte Benzilacetale, wie Benzildimethylacetal, Benzil-1-methyl-1-ethylacetal, Diaryl-phosphinoxide wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, oder 2,6-Dimethoxybenzoyldiphenylphosphinoxid oder Acryldiarylphosphinoxide gemäß DE-OS 29 09 992, oder Hydroxypropanone wie 1-Phenyl-2-hydroxy-1-propanon und 1-Hydroxycyclohexylphenylketon. Sie können allein oder im Gemisch miteinander oder in Verbindung mit Co-Initiatoren verwendet werden, zum Beispiel Benzoinmethylether mit Triphenylphosphin, Diacylphosphinoxide mit tertiären Aminen oder Acryldiarylphosphinoxide mit Benzildimethylacetal.

[0140] In den Gemischen werden sie in einer Menge von 0,001 bis 10, vorteilhaft 0,1 bis 5 und insbesondere 0,3 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der lichtempfindlichen Zylinderschicht, verwendet, wobei die Menge mitbestimmt wird von der Mitverwendung photopolymerisierbarer Monomere.

[0141] Als gegebenenfalls mitzuverwendende weitere Hilfstoffe können – im allgemeinen in einer Menge von 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der lichtempfindlichen Zylinderschicht – Inhibitoren gegen die thermische Polymerisation, die keine nennenswerte Eigenabsorption in dem aktinischen Bereich, in dem der Photoinitiator absorbiert, aufweisen, zugesetzt werden, zum Beispiel 2,6-D-tert.-butyl-p-kresol, Hydrochinon, p-Methoxyphenol, β -Naphthol, Phenothiazin, Pyridin, Nitrobenzol, m-Dinitrobenzol oder Chloranil; Thiazinfarbstoffe, wie Thioninblau G (C.I. 52025), Methylenblau B (C.I. 52015) oder Toluidinblau (C.I. 52040); oder N-Nitrosamine, wie N-Nitrosodiphenylamin, oder die Salze, beispielsweise die Kalium-, Calcium- oder Aluminiumsalze, des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins.

[0142] Auch geeignete Farbstoffe, Pigmente oder photochrome Zusätze können dem lichtempfindlichen Gemisch der Aufzeichnungsschicht in einer Menge von 0,0001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, zugesetzt sein.

[0143] Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten photopolymerisierbaren reliefbildenden Zylinderschicht aus ihren Bestandteilen erfolgt im allgemeinen durch Mischen der Bestandteile mit Hilfe bekannter Mischmethoden bzw. durch Verarbeiten der Mischung zur IR-strahlungsempfindlichen Schicht mit Hilfe bekannter Techniken, wie Gießen aus Lösung, Kalandrieren oder Extrudieren, wobei diese Maßnahmen auch in geeigneter Weise miteinander kombiniert werden können.

[0144] Die durch aktinische Strahlung vernetzbare Zylinderschicht weist im allgemeinen eine Dicke von 200 bis 8000, insbesondere 500 bis 6000 μ m auf. Auf ihr kann eine weitere dünne Schicht, die eine Dicke zwischen 1 und 5 μ m aufweisen kann, angebracht sein, welcher die Oberfläche der lichtempfindlichen Zylinderschicht entklebt. Auf letzterer oder vorzugsweise direkt auf der durch aktinische Strahlung vernetzbaren Zylinderschicht ist die gegen IR-Strahlung empfindliche Schicht angebracht, die eine in Entwickler lösliche oder dispergierbare Schicht ist, die in einem filmbildenden Bindemittel mit elastomerem Charakter mindestens eine feinverteilte Substanz enthält, die eine hohe Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 750 und 20 000 nm und im aktinischen Bereich eine optische Dichte $\geq 2,5$ aufweist. Entwickler können dabei Wasser und Wasser/Alkohol bzw. organische Lösungsmittel(gemische) sein. Als Bindemittel mit elastomerem Charakter eignen sich für die IR-strahlungsempfindliche Schicht Polymerisate, insbesondere Copolymerisate, die entweder wasserlöslich bzw. in Wasser oder Wasser/Alkohol-Gemischen dispergierbar sind oder solche, die in organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen löslich oder dispergierbar sind, als Alkohole in den Wasser/Alkohol-Gemischen kommen Methanol, Ethanol, n-Propanol und Isopropanol in Betracht.

[0145] Beispiele für in Wasser bzw. in Wasser/Alkohol-Gemischen lösliche bzw. dispergierbare Bindemittel mit elastomerem Charakter sind Polyvinylalkohol/Polyethylenglykol-Pfropf-Copolymere (zum Beispiel Mowiol® 597 der Firma Hoechst Aktiengesellschaft, Deutschland), die durch Pfropfen von Vinylacetat auf Polyethylenglykol mit Molekulargewichten zwischen 1000 und 50 000 und anschließender Verseifung bis zu einem Verseifungsgrad zwischen 80

und 100% erhältlich sind.

[0146] Beispiele für in organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen lösliche oder dispergierbare Bindemittel mit elastomerem Charakter sind thermoplastische Polyamid-Harze, die zum Beispiel durch übliche Polykondensation hergestellt werden können und beispielsweise unter der Bezeichnung Macromelt® von der Firma Henkel KGaA, Deutschland vermarktet werden. Alle oben genannten Produkte sind in den jeweiligen einschlägigen Firmenschriften ausführlich beschrieben.

[0147] Die filmbildenden Bindemittel mit elastomerem Charakter der IR-Schicht enthalten feinverteilt Substanzen, die eine hohe Absorption im IR aufweisen. Beispiele derartiger Substanzen sind verschiedene feinteilige Rußarten, zum Beispiel Farbruß FW2000, Spezialschwarz 5, Printex®U der Degussa Aktiengesellschaft, Deutschland mit einer mittleren Primärteilchengröße von 13 bis 30 nm. Vorteilhafterweise verwendet man Lösungen, die Bindemittel mit elastomerem Charakter und Substanzen mit hoher IR-Absorption aufweisen, die entweder direkt auf die Zylinderschicht gleichmäßig aufgetragen und getrocknet oder auf eine Folie gegossen, getrocknet und auf die Zylinderschicht aufkaschiert werden. Die Folie kann gegebenenfalls abgezogen werden.

[0148] Es kann auch noch eine für aktinisches Licht transparente abziehbare Folie, eine Deckfolie, die eine Dicke von 5 bis 300 µm aufweist, die beispielsweise aus Polyethylen oder Polyethylenterephthalat besteht, auf der IR-Schicht angebracht sein.

[0149] Darüber hinaus können synthetische Oligomere oder Harze wie Oligostyrol, oligomere Styrol-Butadien-Copolymere, oligomere α -Methylstyrol/p-Methylstyrol-Copolymere, flüssige Oligobutadiene, flüssige Oligoisoprene oder flüssige oligomere Acrylnitril-Butadien-Copolymere, jeweils wie oben beschrieben hergestellt, eingesetzt werden. Bei derartigen Oligomeren handelt es sich um Moleküle mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 5000 g/mol.

Verwendung als Dispergiermittel, vorzugsweise als Dispergiermittel in Ink-Jet-Pigmentzubereitungen

[0150] Die hierin beschriebenen Komponenten (A) und (B) eignen sich hervorragend zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen und besitzen dabei die Funktion eines Dispergier- bzw. Dispergierhilfsmittels. Hierzu verweisen wir auf die DE-A 100 05 648.

[0151] Wenn Komponenten (A) bzw. (B) als Dispergierhilfsmittel eingesetzt werden, so lassen sich daraus beispielsweise wäßrige Dispersionen erhalten, die eine ausgezeichnete Langzeitstabilität aufweisen. Je nach Einsatzzweck der so erhältlichen Dispersionen kann der Anteil an diesen Komponenten an der gesamten wäßrigen Dispersion in weiten Bereichen variieren. Werden die Komponenten beispielsweise als Dispergatoren zur Stabilisierung einer Dispersion, die einen nicht selbstdispersiblen Feststoff enthält, eingesetzt, so kann die Einsatzmenge der erfindungsgemäßen Verbindungen in einem Bereich von etwa 0,01 bis etwa 40 Gew.-%, beispielsweise etwa 0,1 bis etwa 20 oder etwa 0,5 bis etwa 10 oder etwa 1 bis etwa 5 Gew.-% liegen. Der Anteil an Feststoffen in einer solchen Dispersion kann dabei über einen weiten Bereich variieren. Je nach Einsatzzweck, lassen sich so unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen Dispersionen erhalten, die einen Festkörpergehalt von bis zu etwa 99 Gew.-% aufweisen. Insbesondere dann, wenn solche Dispersionen zur Beschichtung von Oberflächen eingesetzt werden sollen, weisen sie vorzugsweise einen Festkörpergehalt von etwa 30 bis etwa 95 Gew.-%, beispielsweise etwa 40 bis etwa 90 oder etwa 50 bis etwa 80 Gew.-% auf.

[0152] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch wäßrige Dispersionen, mindestens enthaltend eine der Komponenten (A) und (B).

[0153] Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform eignen sich diese Komponenten jedoch auch als alleiniger Bestandteil einer solchen Dispersion, insbesondere als diskontinuierliche Phase einer wäßrigen Dispersion. Derartige Dispersionen lassen sich beispielsweise als Beschichtungsmittel zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen einsetzen. Im Rahmen eines solchen Einsatzes ist es vorteilhaft, wenn als Komponente eine Verbindung eingesetzt wird, die nach Entfernen der kontinuierlichen Phase eine Oberflächenbeschichtung ergibt, die den Wünschen des Anwenders entspricht. Im Rahmen eines solchen Einsatzes ist es daher erfindungsgemäß bevorzugt, wenn als erfindungsgemäße Verbindung eine Verbindung mit einem Molekulargewicht von mindestens etwa 1000 eingesetzt wird.

[0154] Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen können neben Wasser und einer der Komponenten, oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, noch eine oder mehrere weitere Verbindungen enthalten.

[0155] Wenn die erfindungsgemäße wäßrige Dispersion als Oberflächenbeschichtungsmittel eingesetzt werden soll, so kann die Dispersion beispielsweise mindestens ein Polymeres enthalten, das durch Polymerisationen von Monomeren mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen erhältlich ist. Geeignete Monomere sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester wie sie durch Veresterung von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Methanol, Ethanol, n-Butanol, Isobutanol oder 2-Ethylhexylalkohol erhältlich sind, Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 16 C-Atomen oder 1-Alkene wie Ethylen, Propylen, Butylen oder Styrol. Derartige Polymerisate können beispielsweise bereits in dispergierter oder zumindest polymerisierter Form der erfindungsgemäßen Dispersion zugemischt werden. Es ist jedoch ebenso möglich, die genannten Polymeren in der erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersion herzustellen. Hierbei können die jeweiligen Verbindungen und Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß beispielsweise zumindest ein Teil der in der Dispersion erzeugten Polymeren im Sinne einer Pfropfreaktion an die in der Dispersion vorliegenden erfindungsgemäßen Verbindungen angelagert werden. Die Herstellung entsprechender Polymerisate erfolgt nach dem Fachmann bekannten Methoden wie sie beispielsweise in D.C. Blackley, Emulsionpolymerization – Theory and Practice, London, Applied Science Publishers, 1975 oder in H. Warson, Application of Synthetic Resin Emulsions, London, Benn Publishers, 1972 oder in I. Piirma, Emulsionpolymerization, New York, Academic Press Inc. 1982, beschrieben sind.

[0156] Die erfindungsgemäßen Dispersionen können weiterhin noch Zusatzstoffe wie organische Lösemittel, Pigmente, Farbstoffe, Emulgatoren, Tenside, Verdicker, Stabilisatoren, Verlaufshilfsmittel, Füllstoffe, Sedimentationsinhibitoren, Flammenschutzmittel, UV-Stabilisatoren oder Antioxidantien enthalten.

[0157] Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dioxan, Ethylacetat und dergleichen, oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon. Die erfindungs-

gemäßen Dispersionen können die organischen Lösemittel in einer Menge von bis zu etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu etwa 10 Gew.-% enthalten.

[0158] Als Verdicker eignen sich neben den erfindungsgemäßen Komponenten (A) und (B) selbst auch Polymerisate von hydrophilen, radikalisch polymerisierbaren Monomeren wie Acrylsäure, Acrylnitril, Polyvinylpyrrolidon oder Verdicker auf Basis von Cellulose- oder Stärkederivaten wie Carboxymethylcellulose, Carboxyethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylstärke, Hydroxypropylstärke und dergleichen. Die genannten Verdicker können jeweils einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon in den erfindungsgemäßen Dispersionen vorliegen.

[0159] Geeignete Füllstoffe oder Pigmente sind beispielsweise Titandioxid, Antimonoxid, Zinkoxid, basisches Bleicarbonat, basisches Bleisulfat, Bariumcarbonat, Porzellanmehl, Ton, Aluminiumsilikat, Siliziumdioxid, Magnesiumcarbonat, Magnesiumsilikat oder Calciumcarbonat. Als farbige Pigmente können beispielsweise Cadmiumgelb, Cadmiumrot, Ruß, Phthalocyaninblau, Chromgelb, Toluidinrot und hydratisiertes Eisenoxid benutzt werden.

[0160] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen erfolgt nach allgemein üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden. Geeignete Methoden sind beispielsweise in Kunststoffhandbuch, Nr. 7, Polyurethane, Karl Hanser Verlag, 1993, beschrieben.

[0161] Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen können insbesondere als Oberflächenbeschichtungsmittel eingesetzt werden. Hierbei können sie mit einer Vielzahl an Substraten in Verbindung gebracht werden. Beispiele für geeignete Substrate sind Holz, Metall, Glas, Textilien, Leder, Papier, Kunststoffe und dergleichen. Der Auftrag der erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen kann durch beliebige, konventionelle Methoden wie Tauchen, Sprühen, Rakeln, Pinselauftrag oder dergleichen erfolgen.

[0162] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung mindestens einer der Komponenten (A) und (B), als Netzmittel, Dispergierhilfsmittel, Tensid, Haftvermittler, Hilfsmittel in galvanischen Bädern, Säurekatalysator bei chemischen Synthesen oder als Härterkomponente in Beschichtungsmitteln.

[0163] Die erfindungsgemäßen polymeren Dispergiermittel eignen sich als Einzelsubstanz oder im Gemisch besonders zur Benetzung, Dispergierung und Stabilisierung von Pigmenten in wäßrigen oder lösemittelhaltigen Suspensionen. Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Dispergiermittel zu einer guten Fixierung der Pigmente an insbesondere cellulosischen Fasern führen, was durch hervorragende Naß- und Trockenabriebfestigkeiten belegt wird. Die Pigmente können unter Buntpigmenten oder magnetischen Pigmenten ausgewählt sein.

[0164] Bezüglich dieser Verwendung verweisen wir auf die DE-A 198 42 952.5, die wir unter Bezugnahme vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbeziehen.

[0165] In dieser Druckschrift sind beispielsweise auch geeignete Pigmente, wie zum Beispiel Monoazopigmente, Diazopigmente, Küpenfarbstoffe, anorganische Pigmente und magnetische Pigmente aufgezählt.

[0166] Zweckmäßigerweise werden die Pigmente zunächst mit dem erfindungsgemäßen Dispergiermittel in eine geeignete Gebrauchsform, eine Pigmentzubereitung, überführt. Die Pigmentzubereitungen können unmittelbar einer Anwendung, zum Beispiel als Druckpaste oder Tinte, zugeführt werden oder zur Herstellung einer Gebrauchsform, zum Beispiel einer Schreib- oder Ink-Jet-Tinte, verwendet werden. Die Pigmentzubereitungen lassen sich einfach und ohne unerwünschte Flokkulation in wäßrige oder organische Systeme einarbeiten. Zur Herstellung der Pigmentzubereitungen werden die Pigmente mit den erfindungsgemäßen Dispergiermitteln und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie Wasser vermischt. Zur sogenannten Flüssigpräparation, bei der die Feinverteilung des Pigments in Gegenwart relativ großer Mengen Verdünnungsmittel erfolgt, sind insbesondere Dissolver zur Vor-dispergierung und Rührwerkskugelmöhlen geeignet, wie Perlmöhlen allgemein und solche mit kleinen Mahlperlen (mit zum Beispiel 0,3 mm Durchmesser), wie die Doppelzylinderperlmöhlen (DCP-Super Flow®) von den Draiswerken GmbH, Mannheim, oder die Zentrifugalwirbelbettmöhlen (ZWM) von Netzsch Gerätebau GmbH, Selb. Auf diese Weise werden feinteilige und niedrigviskose Pigmentzubereitungen erhalten. Im Vergleich zu üblichen Dispergiermitteln führt das erfindungsgemäße Dispergiermittel zu vorteilhaft hohen Fließfähigkeiten und einem stabilen Lagerverhalten. Beim Aufbewahren von unter Verwendung des erfindungsgemäßen Dispergiermittels hergestellten Pigmentzubereitungen wurde über Monate hinweg kein Absetzen vom Pigment beobachtet. Das erfindungsgemäße Dispergiermittel ist außerdem für eine Vielzahl unterschiedlicher Pigmente universell anwendbar.

[0167] Alternativ kann das Pigment mit dem Dispergiermittel, gegebenenfalls unter Erwärmung, zu einer plastischen Masse verarbeitet werden. Hierfür sind besonders Misch- und Plastifiziermaschinen, wie Knetter, Extruder und/oder Walzenstühle, geeignet.

[0168] Das nach der Dispergierung in der Pigmentzubereitung enthaltene Pigment sollte möglichst feinteilig sein. Bevorzugt haben 95%, besonders bevorzugt 99%, der Pigmentteilchen eine Teilchengröße $< 1 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 0,5 \mu\text{m}$.

[0169] Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, Pigment.

[0170] Wasser stellt den Hauptbestandteil der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen dar. Sein Gehalt beträgt in der Regel 35 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 80 Gew.-%.

[0171] Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen außerdem ein Feuchthaltemittel, wobei wir hier bezüglich Beispiele für derartige Feuchthaltemittel wiederum auf die DE-A 198 42 952.5 verweisen. Als Feuchthaltemittel eignen sich neben mehrwertigen, insbesondere 3 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoholen, wie Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Pentiten, wie Arabit, Adonit und Xylit, und Hexiten, wie Sorbit, Mannit und Dulcitol, vor allem Polyalkylenglykole und Polyalkylenglykolmonoalkylether, worunter auch die niederen (Di-, Tri- und Tetra-)Alkylenglykole und Alkylenglykolether verstanden werden sollen. Bevorzugt weisen diese Verbindungen mittlere Molekulargewichte von 100 bis 15 000 auf, wobei Polyethylenglykole und Polyethylenglykolether mit einem mittleren Molekulargewicht von < 800 besonders bevorzugt sind.

[0172] Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen weitere Hilfsmittel, wie sie insbesondere für (wäßrige) Ink-Jet-Tinten und in der Druck- und Lackindustrie üblich sind, enthalten. Genannt seien zum Beispiel Konservierungsmittel (wie 1,2-Benzisothiazolin-3-on und dessen Alkalimetallsalze, Glutardialdehyd und/oder Tetra-

methylolacethylenharnstoff), Antioxidantien, Entgaser/Entschäumer (wie Acetylendiole und ethoxylierte Acetylendiole, die üblicherweise 20 bis 40 mol Ethylenoxid pro mol Acetylendiol enthalten und gleichzeitig auch dispergierend wirken oder Phosphorsäure-/Alkoholgemische), Mittel zur Regulierung der Viskosität, Verlaufshilfsmittel, Benetzer, Antiabsetzmittel, Glanzverbesserer, Gleitmittel, Haftverbesserer, Hautverhinderungsmittel, Mattierungsmittel, Emulgatoren, Stabilisatoren, Hydrophobiermittel, Lichtschutzadditive, Griffverbesserer und Antistatikmittel. Wenn diese Mittel Bestandteile der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sind, beträgt ihre Gesamtmenge in der Regel ≤ 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung.

[0173] Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen weisen üblicherweise eine dynamische Viskosität von 1 bis 20 mm²/sec, vorzugsweise 1 bis 5 mm²/sec auf.

10 [0174] Die Oberflächenspannung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen beträgt in der Regel 20 bis 70 mN/m, vorzugsweise 35 bis 60 mN/m.

[0175] Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen liegt im allgemeinen bei 5 bis 11, vorzugsweise bei 7 bis 9.

15 [0176] Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen geht man zweckmäßigerweise wie folgt vor: Man mischt das Pigment, beispielsweise in Form eines wasserhaltigen Presskuchens oder in Form eines trockenen Pigmentpulvers, zusammen mit einem oder mehreren erfindungsgemäßen Dispergiermittel(n) in Gegenwart von Wasser und dispergiert in einer geeigneten Apparatur vor. Die erhaltene Mischung mahlt man anschließend in einer Mühle, um die gewünschte Pigmentteilchengrößenverteilung einzustellen, und gibt dann weitere Hilfsmittel zu. Schließlich nimmt man die Endeinstellung der Zubereitung vor, indem man noch entsprechende Mengen Wasser und gegebenenfalls ein oder mehrere Feuchthaltemittel sowie gegebenenfalls weitere Hilfsmittel zusetzt und nach dem Mischen mit einer Filtrier-
20 Vorrichtung mit Feinabtrennung im Bereich von in der Regel 10 bis 1 µm und vorzugsweise anschließend mit einer weiteren Filtriervorrichtung mit Feinabtrennung im Bereich von 1 bis 0,5 µm fixiert.

[0177] Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können vorteilhaft in dem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren zum Bedrucken von flächigen oder dreidimensional gestalteten Substraten nach den Tintenstrahl- (Ink-Jet-) Verfahren eingesetzt werden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Pigmentzubereitungen auf das Substrat auf-
25 druckt und den erhaltenen Druck anschließend fixiert.

[0178] Beim Ink-Jet-Verfahren werden üblicherweise wäßrige Tinten in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprüht. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepreßt und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem letztgenannten Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so ein Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in "Text. Chem. Color", Band 19 (88), Seiten 23 bis 29, 1987
30 Band 21 (6), Seiten 27 bis 32, 1989, beschrieben.

35 [0179] Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen als Tinten für das Bubble-Jet-Verfahren und für das Verfahren mittels eines piezoelektrischen Kristalls.

[0180] Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können auf alle Arten von Substratmaterialien gedruckt werden. Als Substratmaterialien seien zum Beispiel

- 40 – cellulosehaltige Materialien, wie Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die auch lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,
- metallische Materialien, wie Folien, Bleche oder Werkstücke aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Zink oder Legierungen dieser Metalle, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,
- silikatische Materialien, wie Glas, Porzellan und Keramik, die ebenfalls beschichtet sein können,
- 45 – polymere Materialien jeder Art, wie Polystyrol, Polyamide, Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Melaminharze, Polyacrylate, Polyacrylnitril, Polyurethane, Polycarbonate, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone und entsprechende Copolymere und Blockcopolymere, biologisch abbaubare Polymere und natürliche Polymere wie Gelatine,
- textile Materialien, wie Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware, "Non-Wovens" und konfektionierte
50 Ware aus Polyester, modifiziertem Polyester, Polyestertermischgewebe, cellulosehaltigen Materialien, wie Baumwolle, Baumwollmischgewebe, Jute, Flachs, Hanf und Ramie, Viskose, Wolle, Seide, Polyamid, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyesterfaser und Glasfasergewebe,
- Leder, sowohl Naturleder als auch Kunstleder, als Glatt-, Nappa-, oder Veloursleder,
- 55 – Lebensmittel und Kosmetika,

genannt.

[0181] Das Substratmaterial kann dabei flächig oder dreidimensional gestaltet sein und sowohl vollflächig als auch bildmäßig mit den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen bedruckt werden.

60 [0182] Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eignen sich auch hervorragend zur Herstellung von Schreibtinten und von Tonern, insbesondere von wäßrigen, flüssigen Tonern und von pulverförmigen Tonern. Die Toner können dabei zum Beispiel konventionell durch Mischen, Kneten, Mahlen und Sichten von Pigmenten mit den polymeren Dispergiermitteln hergestellt werden.

65 Verwendung als Hilfsmittel in einer Tablettenmatrix

[0183] Die hierin beschriebenen Komponenten (A) und (B) eignen sich ebenfalls zur Formulierung von Wirkstoffen für Pharmazeutika, Pflanzenschutz, Futter- und Nahrungsmittel sowie Futterergänzungs- und Nahrungsergänzungsmittel.

tel, Riechstoffe und Parfümöle, wobei der Gewichtsanteil der genannten Komponenten an der abschließenden Formulierung 1 bis 99 Gew.-% betragen kann. Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Komponenten oder aber Mischungen der Komponenten mit weiteren Polymeren und/oder verschiedenen Wirkstoffen eingesetzt werden.

[0184] Als zusätzliche Formulierungshilfsstoffe sind

- a) schmelzbare Zuckeralkohole, Zucker, Fette, Wachse (0 bis 99%),
- b) Polymere wie Polyvinylpyrrolidon, Cellulosederivate, Polyvinylformamid (auch partiell oder vollständig hydrolysiert), Copolymere, Polyethylenglykole, Stärke und Stärkederivate, Polyacrylate und Polymethacrylate (Eudragittypen), Polyvinylalkohol, partiell verseiftes Polyvinylacetat, Polyacrylamide (0 bis 99%),
- c) gegebenenfalls Hilfsstoffe wie Tenside, Sprengmittel, Farbstoffe, Trennmittel oder Weichmacher, Dispergierhilfsmittel, Füllstoffe oder Salze, Entschäumer (0 bis 99%)

oder auch andere Mischungen möglich.

[0185] Als pharmazeutische Hilfsstoffe gelten auch Zusätze von Basen oder Säuren zur Steuerung der Löslichkeit eines Wirkstoffs.

[0186] Bezüglich der Wirkstoffe, die mit den hier beschriebenen Komponenten formuliert werden können existieren keinerlei Beschränkungen. Als Beispiel seien hier Benzodiazepine, Antihypertensiva, Vitamine, Cytostatika, Anästhetika, Neuroleptika, Antidepressiva, Antibiotika, Antimykotika, Fungizide, Chemotherapeutika, Urologika, Thrombozytenaggregationshemmer, Sulfonamide, Spasmolytika, Hormone, Immunglobuline, Sera, Schilddrüsen therapeutika, Psychopharmaka, Parkinsonmittel und andere Antihyperkinetika, Ophthalmika, Neuropathiepräparate, Calciumstoffwechselregulatoren, Muskelrelaxantia, Narkosemittel, Lipidsenker, Lebertherapeutika, Koronamittel, Kardiaka, Immuntherapeutika, regulatorische Peptide und ihre Hemmstoffe, Hypnotika, Sedativa, Gynäkologika, Gichtmittel, Fibrinolytika, Enzympräparate und Transportproteine, Enzyminhibitoren, Emetika, durchblutungsfördernde Mittel, Diuretika, Diagnostika, corticoide, Cholinergika, Gallenwegstherapeutika, Antihistaminika, Broncholytika, Betarezeptorenblocker, Calciumantagonisten, ACE-Hemmer, Arteriosklerosemittel, Antiphlogistika, Antikoagulantia, Antihypotonika, Antihypoglykämika, Antihypertonika, Antifibrinolytika, Antiepileptika, Antiemetika, Antidota, Antidiabetika, Antiarrhythmika, Antianämika, Antiallergika, Anthelminthika, Analgetika, Analeptika, Aldosteronantagonisten, Abmagerungsmittel genannt.

[0187] Pharmazeutische und andere Formulierungen können durch Verarbeiten der Komponenten (A) und/oder (B) mit pharmazeutischen oder anderen Wirkstoffen nach herkömmlichen Methoden und unter Einsatz bekannter Wirkstoffe erhalten werden.

[0188] Bei der Formulierung der Zubereitungen können selbstverständlich auch weitere bei der Herstellung von festen oralen Darreichungsformen übliche Hilfsstoffe zugesetzt werden. Dies können Stoffe aus dem Bereich der Füllstoffe und Bindemittel (zum Beispiel Lactose, Calciumphosphate, Cellulose und seine Derivate, Stärke, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylformamid (auch partiell oder vollständig hydrolysiert, Polyvinylalkohol, partiell verseiftes Polyvinylacetat, Polyacrylamide (0 bis 99%), Zuckeralkohole, Zucker, Fette, Wachse (0 bis 99%), Sprengmittel (zum Beispiel Kollidon CL, nach Anspruch-Carboxymethylstärke, -cellulose), Gleit- und Schmiermittel (zum Beispiel Mg-Stearat, Ca-Behenat, Stearinsäure, PEG), Fließregulierungsmittel (zum Beispiel hochdisperses Siliciumdioxid), Filmbildner (zum Beispiel Polyacrylate und Polymethacrylate (Eudragittypen), Copolymere auf Basis von Acrylatderivaten, Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Celluloseacetat, Celluloseacetatphthalat und andere magensaftresistente Überzugsmaterialien), Feuchthaltemittel (zum Beispiel Glycerin, Propylenglykol, Sorbitol, Mannitol, Polyethylenglykole), Weichmacher, Farbstoffe, Tenside, Salze und Dispergierhilfsmittel sein.

Verwendung als Hilfsmittel zur Betonverflüssigung

[0189] Bezüglich dieser Verwendung nehmen wir bezug auf die DE-A 196 53 524, deren diesbezüglicher Inhalt vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird. Dabei beziehen wir uns insbesondere auf den Abschnitt dieser Patentanmeldung beginnend auf S. 10, Z. 51 bis S. 11, Z. 37.

[0190] Die erfindungsgemäßen Komponenten (A) oder (B) eignen sich hervorragend als Zusatzmittel für Zementmischungen wie Beton oder Mörtel. Unter Zement ist beispielsweise Portlandzement, Tonerdezement oder vermischter Zement, wie beispielsweise Puzzolan zement, Schlackenzement oder andere Typen zu verstehen. Portlandzement wird bevorzugt. Die Copolymere werden in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Zements, eingesetzt.

[0191] Die Komponenten (A) und (B) können in fester Form, die durch Trocknung, beispielsweise Sprühtrocknung, von Polymerlösungen oder Dispersionen, wie sie bei der Polymerisation anfallen, erhältlich ist, zu der gebrauchsfertigen Zubereitung des mineralischen Baustoffs gegeben werden. Auch ist denkbar, die Copolymerisate mit dem mineralischen Bindemittel zu formulieren und hieraus die gebrauchsfertige Zubereitung des mineralischen Baustoffs zu bereiten. Vorzugsweise wird das Copolymer in flüssiger, d. h. gelöster emulgierter oder suspendierter Form, beispielsweise in Form der Polymerisationslösung, bei der Zubereitung des mineralischen Baustoffs eingesetzt.

[0192] Für die Verwendung in Beton und Mörtel kann es vorteilhaft sein, Polymere einzusetzen, die erst in Gegenwart des alkalischen Betons oder Mörtels in eine wasserlösliche und damit wirksame Form übergehen, wie zum Beispiel Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridstrukturen enthaltende Polymerisate. Die langsame Freigabe des wirksamen Polymeren hat eine länger anhaltende Wirksamkeit zur Folge.

[0193] Die erfindungsgemäßen Komponenten (A) und (B) können auch in Kombination mit den bekannten Betonverflüssigern auf Basis von Naphthalin formaldehyd-Kondensat-Sulfonat, Melamin formaldehyd-Kondensat-Sulfonat, Phenolsulfonsäure-Formaldehyd kondensat und Ligninsulfonaten eingesetzt werden. Auch können sie in Kombination mit

hochmolekularen Polyethlenoxiden (Molekulargewicht 100 000 bis 8 000 000) verwendet werden. Weiterhin können sie zusammen mit Cellulosen, zum Beispiel Alkyl- bzw. Hydroxyalkylcellulosen, Stärken oder Stärkederivaten eingesetzt werden. Weiterhin können Additive wie Luftporenbildner, Expansionsmittel, Hydrophobiermittel, Abbindeverzögerer, Abbindebeschleuniger, Frostschutzmittel, Dichtungsmittel, Pigmente, Korrosionsinhibitoren, Fließmittel, Einpreßhilfen, Stabilisierer, Mikrohohlkugeln zugemischt werden.

[0194] Grundsätzlich können die erfindungsgemäßen Komponenten (A) und (B) auch zusammen mit filmbildenden Polymerisaten verwendet werden. Hierunter sind solche Polymerisate zu verstehen deren Glasübergangstemperatur (DSC-midpoint temperature, ASTM D 3481-82), $\leq 65^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $\leq 50^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $\leq 25^{\circ}\text{C}$ und ganz besonders bevorzugt $\leq 0^{\circ}\text{C}$ ist. Anhand der von Fox (T.G. Fox, "Bull. Am. Phys. Soc." (Ser. II) 1, 1956, 123 aufgestellten Beziehung zwischen der Glasübergangstemperatur von Homopolymerisaten und der Glasübergangstemperatur von Copolymeren ist der Fachmann in der Lage, geeignete Polymere auszuwählen (Glasübergangstemperaturen für Homopolymere finden sich beispielsweise in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Vol. A21, VCH, Weinheim 1992, S. 169 oder in J. Brandrup, E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 3rd Ed., J. Wiley, New York 1998).

[0195] Weiterhin ist es oftmals von Vorteil, wenn man die erfindungsgemäßen Komponenten (A) und (B) gemeinsam mit Antischaummitteln verwendet. Hierdurch wird verhindert, daß beim zubereiten der gebrauchsfertigen mineralischen Baustoffe zuviel Luft in Form von Luftporen in den Beton eingetragen werden, welche die Festigkeit des abgebandenen mineralischen Baustoffs herabsetzen würden. Geeignete Antischaummittel umfassen insbesondere Antischaummittel Polyalkylenoxiddbasis, wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Dialkylether wie Diethylenglykolheptylether, Polyethylenoxydoleylether, Polypropylenoxyddibutylether, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid-2-ethylhexylether. Ebenfalls geeignet sind die Ethoxilierungsprodukte und die Propoxilierungsprodukte von Alkoholen mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, ethoxiliertes/propoxiliertes (Alkyl)phenol wie propoxiliertes Phenol (Propoxilierungsgrad 2 bis 40), ethoxiliertes (Alkyl)phenol (Ethoxilierungsgrad 2 bis 50). Ebenfalls geeignet sind die Diester von Alkylenglykolen bzw. Polyalkylenglykolen wie Diethylenglykoldioleat, Ethylenglykoldistearat oder aliphatische Säureester von Alkylenoxidsorbitanen wie Polyethylenoxidsorbitan-Monolaurinsäureester, Polyethylenoxidsorbitan-Triolet. Als Antischaummittel sind auch Phosphorsäureester wie Tributylphosphat oder Triisobutylphosphat, Phthalate wie Dibutylphthalate, Siloxane wie Polydimethylsiloxan und dessen Derivate, wie die zum Beispiel durch Hydrosilierung mit Allylalkoxylaten hervorgehen. Weiterhin geeignet sind anionische Antischaummittel wie die Schwefelsäurehalbester ethoxilyierter (Alkyl)phenole, zum Beispiel Methylpolypropylenoxidsulfat-Natriumsalz und n-Dodecylphenolethoxylatsulfat-Natriumsalz, oder Phosphate ethoxilyierter Fettalkohole wie Polyethylenoxidstearylphosphat. Derartige Antischaummittel werden üblicherweise in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-% und vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polymerisate, verwendet.

[0196] Die Antischaummittel können auf verschiedene Weise mit dem Polymer kombiniert werden. Liegt das Polymerisat beispielsweise als wäßrige Lösung vor, kann das Antischaummittel fest oder gelöst zu der Polymerlösung zugegeben werden. Ist das Antischaummittel in der wäßrigen Polymerlösung nicht löslich, dann können Emulgatoren oder Schutzkolloide zu seiner Stabilität zugesetzt werden.

[0197] Liegen die erfindungsgemäßen Komponenten (A) und (B) in Form eines Feststoffs, wie er zum Beispiel aus einer Sprühtrocknung oder Sprühwirbelschichtgranulierung hervorgeht, vor, so kann das Antischaummittel als Feststoff zugemischt werden oder aber beim Sprühtrocknungsprozeß oder Sprühgranulierungsprozeß gemeinsam mit dem Polymeren konfektioniert werden.

Verwendung als bioabbaubare Polymere, zum Beispiel als Materialien für Implantate, chirurgisches Nahtmaterial und Abfalltüten

[0198] Bezüglich dieser Verwendung der hierin beschriebenen Komponenten (A) und (B) nehmen wir bezug auf die EP-A 0 654 492, dort insbesondere auf den von S. 7, Z. 53 bis S. 11, Z. 39 reichenden Abschnitt.

[0199] Die erfindungsgemäßen Komponenten (A) und (B), insbesondere wenn es sich um aliphatische Polyester handelt, können beispielsweise als biologisch abbaubare Polymere für Implantate, chirurgisches Nahtmaterial und Abfalltüten verwendet werden.

[0200] Zur Verwendung als Abfalltüten werden die hier in Rede stehenden Komponenten durch ein allgemein übliches Blasformungsverfahren zu derartigen Gegenständen verformt. Sofern herkömmliche Verpackungsmaterialien wie Verpackungsbehälter für Lebensmittel hergestellt werden sollen, können die erfindungsgemäßen Komponenten auch in Form von Schäumen hergestellt werden, wobei hier wiederum auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen wird.

[0201] Sofern die erfindungsgemäßen Komponenten faserbildende Eigenschaften besitzen, wie dies beispielsweise bei Polyestern der Fall ist, lassen sich diese zu Fasern verspinnen, die dann wiederum aufgrund ihrer biologischen Abbaubarkeit zum Beispiel für chirurgische Nahtmaterialien verwendet werden können.

[0202] Dabei finden sie Anwendung in Form von Einzelfasern oder aber auch in Form von Fasergeweben.

[0203] Bei der Faserherstellung wird ebenfalls auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen.

Verwendung als Komponente in wasserlöslichen Klebern, beispielsweise Tapetenklebern

[0204] Bei dieser Verwendung der Komponenten (A) und (B) wird auf die EP-A 0 393 491 bezüglich weiterer Details verwiesen. Somit betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der Komponenten (A) und/oder (B) als Redispersionspolymere in rieselfähigen feinkörnigen Trockenpulvern auf Basis einer wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Kombination dieser Komponenten mit nichtionogenen Celluloseethern, gegebenenfalls in Abmischung mit weiteren Hilfsstoffen mit und/oder ohne Klebkraft.

[0205] Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend auch rieselfähige feinkörnige Trockenpulver auf Basis einer wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Kombination von nichtionogenen Celluloseethern und getrockneten Redispersionspolymeren gewünschtenfalls in Abmischung mit weiteren Hilfsstoffen mit und/oder ohne Klebkraft. Diese rie-

selfähigen feinkörnigen Trockenpulver sind erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß die Kornstruktur des wenigstens überwiegenden Anteils des körnigen Trockenguts geschlossenen Kerne der nichtionogenen Celluloseether aufweist, die von einer Hülle des Redispersionspolymeren umfaßt und mit dieser haftfest verbunden sind. Im jeweiligen Einzelkorn kann dabei insbesondere auf eine Mehrzahl von Kernen aus nichtionogenen Celluloseethern von der Polymerhülle haftfest umschlossen sein, wobei diese einzelnen Kerne auf Basis der nichtionogenen Celluloseether auch unterschiedliche Teilchengrößen aufweisen können. Unter nichtionogenem Celluloseethern versteht der Fachmann Alkyl-, Aralkyl- und Hydroxyalkylether oder Cellulose. Es gibt einfache Ether mit nur einem und Mischether mit zwei oder mehr unterschiedlichen Substituenten in der Cellulosekette. So kann zum Beispiel bei der Methylcellulose durch eine zusätzliche, geringfügige Alkoxylierung durch Umsetzung mit Etylenoxid und/oder Propylenoxid die Löslichkeit und der Flockungspunkt des Cellulosederivats gezielt beeinflusst werden.

[0206] Die Herstellung dieser rieselfähigen feinkörnigen Trockenpulver erfolgt durch inniges Vermengen der nichtionogenen Celluloseether als Pulver oder wäßriger Pulveraeschlammung mit der wäßrigen Polymerdispersion, wobei gewünschtenfalls auch zusätzliche Wasseranteile eingemischt werden können.

[0207] Als nichtionogene Celluloseether eignen sich für die Zwecke der Erfindung alle Verbindungen dieser Art, die in ihrem Lösungsverhalten bei erhöhten Temperaturen – vorzugsweise bei Temperaturen von wenigstens etwa 60°C – das Phänomen des Ausflockens zeigen und damit durch den sogenannten Trübungs- bzw. Flockungspunkt zu kennzeichnen sind. Nötigenfalls läßt sich diese Eigenschaft schnell und einfach durch einen Laborversuch ermitteln. In Betracht kommen hier vor allem Alkylcellulosen. Die wichtigste Klasse sind niedrig-Alkylcellulosen, deren Alkylreste insbesondere 1 bis 3 C-Atome aufweisen. Der in der Praxis weitverbreitete Vertreter dieser Klasse ist Methylcellulose. Der Veretherungsgrad solcher nichtionogener Celluloseether kann beispielsweise im Bereich von etwa 1,0 bis 1,3 als Untergrenze, bis 2,5 bis 3,0 als Obergrenze, insbesondere im Bereich von 1,3 bis 2,6 liegen. Die Celluloseether, vorzugsweise Methylcellulose, können zusätzlich alkoxyliert, zum Beispiel ethoxyliert und/oder propoxyliert sein, wobei hier Alkoxylierungsgrade im Bereich von etwa 0,05 bis 1,5 bevorzugt sein können.

[0208] Als in Wasser redispergierbare Polymerverbindungen eignen sich die hierin beschriebenen Umsetzungsprodukte (A) und/oder Polymere (B). In Betracht kommen hier sowohl Homopolymere und/oder Copolymere der jeweils ausgewählten Stoffklassen. Typische Vertreter für diese Polymerverbindungen sind Vinylester niederer Carbonsäuren, wobei dem Vinylacetat und/oder dem Vinylpropionat besondere Bedeutung zukommen. Neben den Homopolymeren auf dieser Basis sind in der Praxis eingesetzt Copolymerisate beispielsweise Vinylacetat/Maleinatcopolymere oder Ethylen/Vinylacetatcopolymere. Eine weitere wichtige Klasse sind entsprechende (Meth)acrylat-Homo- und/oder -Copolymere, wobei ein Beispiel für geeignete Copolymere etwa Styrolacrylat ist.

[0209] Diese wäßrigen Polymerdispersionen umfassend Komponente (A) und/oder (B) werden nun nicht als solche einer Sprühtrocknung unterworfen, sie werden vielmehr – gewünschtenfalls nach Verdünnung mit weiteren Wasseranteilen – auf ein Temperaturniveau erwärmt, das wenigstens dem Trübungs- bzw. Flockungspunkt des bzw. der einzuarbeitenden nichtionogenen Celluloseether entspricht. Bevorzugt kann bei Temperaturen gearbeitet werden, die leicht, zum Beispiel 10°C bis 20°C, oberhalb der jeweiligen Trübungspunkte liegen.

[0210] Wird ein solcher Slurry permanent auf einem solchen Temperaturniveau gehalten, ist es problemlos möglich, auch große Anteile der nichtionogenen Alkylcelluloseether als vorgebildetes Trockenpulver in die Flüssigphase einzuarbeiten, ohne damit die Viskosität des Slurries in Bereiche zu verschieben, die eine Anwendung der Sprühtechnologie unmöglich machen würde. Unter den erfindungsgemäßen Bedingungen findet vielmehr ein begrenzter Anstieg der Slurry-Viskosität etwa in dem Bereich statt, wie er sonst bei Zugabe inerter Zusatzmittel – beispielsweise bei der Zugabe pulverförmiger Alpha-Cellulose mit ähnlicher Kornverteilung oder anderen üblichen Füllstoffen – ebenfalls auftritt.

[0211] Die Mischungsverhältnisse von nichtionogenem Celluloseether zu Redispersionspolymeren – jeweils berechnet als Feststoff – können in einem breiten Bereich variiert werden. Geeignet sind insbesondere entsprechende Mischungsverhältnisse im Bereich von etwa 5 : 95 bis 95 : 5. Bevorzugte Mischungsverhältnisse dieser beiden Hauptkomponenten liegen etwa im Bereich von 60 : 40 bis 40 : 60, wobei gute Produkte im Bereich etwa gleicher Mengenverhältnisse oder bei nur leichtem gewichtsmäßigen Überschuß der nichtionogenen Celluloseether erhalten werden.

[0212] Beim Versprühen eines solchen Slurries fällt ein rieselfähiges feinkörniges Trockenprodukt an, bei dem es sich fast ausschließlich um polymerumhüllte nichtionogene Alkylcellulosekerne relativ einheitlicher Zusammensetzung und Kornstruktur handelt. Die mittlere Korngröße der erfindungsgemäßen Produkte liegen entsprechend der Ausgangs-Sieblinie der eingesetzten Celluloseether, beispielsweise als der eingesetzten Methylcellulose, deutlich oberhalb der für handelsübliche Redispersionspulver geltenden mittleren Korngröße. Es kann dabei bevorzugt sein, die erfindungsgemäßen rieselfähigen Pulver mit mittleren Teilchendurchmessern im Bereich von etwa 50 µm bis 500 µm und vorzugsweise im Bereich von etwa 100 µm bis 300 µm einzustellen.

[0213] Des weiteren können die vorstehend beschriebenen Teilchen bzw. Körner zumindest anteilsweise zusammenlagern, was die Bildung von Agglomeraten zur Folge hat, die aus mindestens zweien, ehemals eigenständigen Teilchen bestehen, welche unterschiedlich haftfest miteinander verbunden sein können.

[0214] Die erfindungsgemäß erhaltenen Sprühprodukte weisen im Gegensatz zu physikalischen Abmischungen keine nennenswerte Staubentwicklung auf, was bei ihrer Verarbeitung als erheblicher Vorteil zu werten ist.

[0215] Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung ist es möglich, zusätzliche Hilfsmittel mit und/oder ohne Klebeeigenschaften in die erfindungsgemäßen rieselfähigen feinkörnigen Pulver einzuarbeiten.

[0216] Beispiele für solche Hilfsstoffe sind Netz- und Konservierungsmittel, Konsistenzbildner und Zusatzkomponenten mit Klebkraft wie Nativstärke, Quellstärke, Stärkeether, Dextrine, ionogene Celluloseether und/oder sonstige wäßrige Polymerzubereitungen.

[0217] Diese zusätzlich zu den Hauptkomponenten mitverwendeten Hilfsmittel machen vorzugsweise einen gleichmäßig untergeordneten Anteil gegenüber den Hauptkomponenten aus nichtionogenem Celluloseether und Redispersionspolymer aus.

[0218] Die Sprühtrocknung erfolgt in an sich bekannter Weise, üblicherweise in Sprühtürmen, wobei der zu trocknende Slurry mit Hilfe von Zerstäubungsscheiben oder Einstoff bzw. Mehrstoffdüsen eingesprüht werden kann.

[0219] Das Einsatzgebiet für die erfindungsgemäßen Mehrkomponentenpulver betrifft den gesamten Bereich für die Anwendung solcher Stoffgemische. Beispielhaft seien genannt die Verwendung als Wandbelagsklebstoffe, insbesondere Tapetenkleister, sowie der Einsatz als vergütender Zusatz zu Anstrichstoffen, wie Farben und Lacke, und zu zementären Systemen. Insbesondere eignen sich diese Pulver als Zusätze bei Spachtel- und Ausgleichsmassen, Fliesenklebern und Spachtelmassen auf Gipsbasis. Erfindungsgemäß sprühgetrocknete Produkte stellen eine Rohstoffbasis dar, die in weiten Grenzen variiert Zugang zu bisher nicht erreichten Anwendungsvorteilen im Klebstoff und bauchemischen Bereich ermöglicht.

[0220] Bezüglich weiterer Details bezüglich der Art der weiteren Bestandteile und der Herstellung des oben beschriebenen Trockenpulvers wird auf die EP-A 0 393 491 verwiesen.

Verwendung als Klebemittel für Bodenbeläge

[0221] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der Komponenten (A) und (B) in Form von wäßrigem Klebstoff-Zusammensetzungen, insbesondere als Klebemittel für Bodenbeläge. Dazu werden die Komponenten (A) und/oder (B) mit Polyurethan-Latices in an sich bekannter Weise abgemischt, wobei gegebenenfalls noch ein inerter Füllstoff, ein Weichmacher und ein Vernetzungsmittel Bestandteil der Zusammensetzung ist. Dabei variiert der Anteil der Komponenten (A) und/oder (B) in einem Bereich von 1 bis 20 Gew.-%. Weitere Details bezüglich dieser Anwendung sind der US 5 455 293 zu entnehmen, deren diesbezügliche Offenbarung vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird.

Verwendung als Verdickungsmittel von wäßrigen bzw. überwiegend wäßrigen Systemen

[0222] Die erfindungsgemäßen Komponenten (A) und (B) eignen sich zur Verdickung von wäßrigen bzw. überwiegend wäßrigen Systemen wie Farben, Druck- und Pigmentpasten, Füllstoff und Pigmentdispersionen, Textil-, Leder- und Papierhilfsmittel, Zubereitungen für die Erdölförderung, Zubereitungen von Waschmitteln, Klebstoffen, Wachsen für Polituren, Formulierungen für pharmazeutische und veterinäre Zwecke, Pflanzenschutzzubereitungen, kosmetische Artikel usw. Auch das Wasser selbst kann mit den erfindungsgemäßen Komponenten (A) und (B) ange dickt werden, um dann gegebenenfalls mit weiteren Zusätzen versetzt zu werden oder selbst zu wäßrigen Zubereitungen zugesetzt zu werden. Die erfindungsgemäßen Verdicker können in Gemischen mit anderen Verdickungsmitteln eingesetzt werden, wie zum Beispiel solchen auf Basis von Polyacrylaten, Cellulosederivaten oder anorganischen Verdickungsmitteln.

[0223] Beispiele für wäßrige Systeme, die erfindungsgemäß verdickt werden können, sind wäßrige Polyacrylatdispersionen, wäßrige Dispersionen von Mischpolymerisaten olefinisch ungesättigter Monomerer, wäßrige Polyvinylacetatdispersionen, wäßrige Polyurethandispersionen, wäßrige Polyesterdispersionen und insbesondere gebrauchsfertige Zubereitungen der oben bereits angesprochenen Art auf Basis derartiger Dispersionen.

[0224] Die erfindungsgemäßen Komponenten (A) und (B) können selbstverständlich in Substanz, vorzugsweise als Granulat oder gegebenenfalls Pulver, eingesetzt werden. Bevorzugte Verwendung finden jedoch flüssige Formulierungen, die neben den erfindungsgemäßen Polyurethanen Wasser, Lösungsmittel wie Butyldiglykol, Isopropanol, Methoxypropylacetat, Ethylen- und/oder Propylenglykol, nichtionische Emulgatoren, Tenside und/oder gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthalten, da dadurch die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Verdickungsmittel in wäßrige bzw. überwiegend wäßrige Systeme wesentlich erleichtert wird.

[0225] Die gebrauchsfertigen Zubereitungen der erfindungsgemäßen Komponenten (A) und (B) stellen besonders bevorzugt wäßrige Lösungen oder Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 80, vorzugsweise 30 bis 60 und besonders bevorzugt 40 bis 50 Gew.-% dar.

[0226] Die Menge der erfindungsgemäßen Komponenten (A) und (B), die den wäßrigen bzw. überwiegend wäßrigen Systemen zum Erreichen der gewünschten Verdickung zugesetzt werden, hängt vom jeweiligen Verwendungszweck ab und kann vom Fachmann in wenigen Versuchen ermittelt werden. In der Regel werden 0,05 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% der erfindungsgemäßen Komponenten (A) und (B) eingesetzt, wobei sich diese Prozentangaben auf den Feststoff der Komponenten (A) und (B) einerseits und den Feststoffgehalt des zu verdickenden wäßrigen Systems andererseits beziehen.

Verwendung als Komponente in Haftklebmassen

[0227] Die hierin beschriebenen Komponenten (A) und (B) können auch als Bestandteile in Haftklebmassen Verwendung finden. Dabei finden bevorzugt solche Komponenten (A) und/oder (B) auf Basis von Blockcopolymeren enthaltend Polymerblöcke gebildet von Vinylaromaten (A-Blöcke), bevorzugt Styrol, und solchen gebildet durch Polymerisation von 1,3-Dienen (D-Blöcke), bevorzugt Butadien und Isopren Anwendung.

[0228] Sowohl Homo- als auch Copolymerblöcke sind erfindungsgemäß nutzbar. Resultierende Blockcopolymere können gleiche oder unterschiedliche D-Blöcke enthalten, die teilweise, selektiv oder vollständig hydriert sein können. Blockcopolymere können lineare A-D-A Struktur aufweisen. Einsetzbar sind ebenfalls Blockcopolymere von radialer Gestalt sowie sternförmige und lineare Multiblockcopolymere. Als weitere Komponenten können A-D Zweiblockcopolymere vorhanden sein. Blockcopolymere können modifiziert sein, zum Beispiel funktionalisiert durch Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid. Blockcopolymere von Vinylaromaten und Isobutylen sind ebenfalls erfindungsgemäß einsetzbar. Sämtliche der vorgenannten Polymere können alleine oder im Gemisch miteinander genutzt werden. Typische Einsatzkonzentrationen für die Styrolblockcopolymere liegen im Bereich zwischen 15 Gew.-% und 75 Gew.-%, bevorzugt im Bereich zwischen 30 Gew.-% und 60 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 35 Gew.-% und 55 Gew.-%.

[0229] Als Klebrigmacher sind unter anderem geeignet: Kolophonium und seine Derivate, aliphatische, aromatenmodifizierte aliphatische, aromatische und phenolmodifizierte Klebharze, um nur einige zu nennen. Einsatzkonzentrationen der Harze liegen typischerweise im Bereich zwischen 15 Gew.-% und 75 Gew.-%, bevorzugt im Bereich zwischen

30 Gew.-% und 65 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 35 Gew.-% und 60 Gew.-%. Bevorzugt eingesetzt werden im Falle der Verwendung von Kolophonium und dessen Derivaten Ester von teil- und vollhydriertem Kolophonium.

[0230] Als endblockverträgliche Harze (vornehmlich mit den Vinylaromatenblöcken verträgliche Harze) können Homo- und Copolymere von Vinylaromaten, wie zum Beispiel Styrol oder α -Methylstyrol, Polyphenylenoxide, aber auch phenylenoxidmodifizierte Harze benutzt werden.

[0231] Weitere optimale Abmischkomponenten umfassen Weichmacheröle und Flüssigharze (Einsatzkonzentrationen zwischen 0 und max. etwa 35 Gew.-%), Füllstoffe (verstärkende und nicht verstärkende), zum Beispiel Siliziumdioxid, insbesondere synthetische Silica, Glas (gemahlen oder in Form von Kugeln), Aluminiumoxide, Zinkoxide, Calciumcarbonate, Titandioxide, Ruße, um nur einige zu nennen, Alterungsschutzmittel (primäre und sekundäre Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Antiozonantien, Metalldesaktivatoren etc.). Abmischkomponenten umfassen ebenfalls Polymere, welche insbesondere Auswirkung auf die Ozonbeständigkeit der Blockcopolymere nehmen, wie zum Beispiel Polyvinylacetate und Ethylen-Vinylacetat-Copolymere.

[0232] Als weitere Polymere können natürliche und synthetische Polymere eingesetzt werden, zum Beispiel Naturkautschuk, synthetische Polyisoprene, Polybutadiene, Polychloroprene, SBR, Kraton Liquid (Shell Chemicals), niedermolekulare Styrol-Dien-Blockcopolymere, wie zum Beispiel Kraton LVS1 101, Polyisobutylene usw., welche die vinylaromatenhaltigen Blockcopolymere bis zu circa 50 Gew.-% ersetzen können.

[0233] Erfindungsgemäße Haftklebmassen können chemisch, insbesondere strahlenchemisch (zum Beispiel durch UV-Strahlung, γ -Strahlung oder durch Bestrahlung mittels schneller Elektronen) vernetzt sein.

[0234] Erfindungsgemäße Klebmassen sind optional solche, deren Haftklebrigkeit erst durch thermische Aktivierung erzeugt wird.

[0235] Geeignete Haftklebmassen sind neben den zuvor beschriebenen auf Basis vinylaromatenhaltiger Blockcopolymere all solche, welche über eine für den Ablöseprozeß ausreichende Reißfestigkeit und Kohäsion verfügen. Entsprechende Haftklebmassen können allein oder in Kombination mit solchen auf Basis vinylaromatenhaltiger Blockcopolymere eingesetzt werden. Erfindungsgemäß geeignet sind zum Beispiel haftklebrige Acrylatcopolymere copolymerisiert mit Makromonomeren, wobei die Makromonomere eine Glastemperatur von $> +40^{\circ}\text{C}$ aufweisen. Die hohe Reißfestigkeit entsprechender Copolymere wird wahrscheinlich durch die Assoziation der Makromonomere erreicht. Geeignete Makromonomere sind zum Beispiel methacryloylterminierte Polymethylmethacrylate.

[0236] Die oben beschriebenen Haftklebmassen können eingesetzt werden für Selbstklebebänder für Originalverschluß-Applikationen, die Fixierung von Postern, Bildern, Kalendern, Postkarten, Hinweisschildern, selbstklebenden Haken, Etiketten, wie zum Beispiel Preisauszeichnungsetiketten, und zum Verkleben von Schaumstoff.

[0237] Bezüglich dieser Anwendung nehmen wir bezug auf die DE-A 196 49 728, deren diesbezüglicher Inhalt auf den Seiten S. 3 und 4 vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird.

Verwendung als fester oder flüssiger Klebstoff

[0238] Gemäß der vorliegenden Erfindung können die Komponenten (A) und (B) auch in festen Klebstoffen Verwendung finden, um diesem die von ihm bewirkte Adhäsion zu verleihen. Dabei finden insbesondere Komponenten (A) und (B) Verwendung, die aus der aus Polyvinylacetat-homopolymer, Polyvinylacetatcopolymer, teilweise oder vollständig verseiftem Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäuresalz, Polymethacrylsäuresalz, Polyacrylat, Polymethacrylat, verschiedenen Gummis, Polysacchariden und Gummi (Kautschuken) bestehenden Gruppe ausgewählt sein können. Die Komponenten (A) und/oder (B) können eine Mischung aus mehr als einer dieser Chemikalien sein. Vorzugsweise sind die Komponenten (A) und/oder (B) eine Mischung aus Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Wenigstens etwa 15%, besser wenigstens 20% der Komponenten (A) und/oder (B) in dem festen Klebstoff bewirken, wie sich gezeigt hat, eine gute Adhäsion durch den festen Klebstoff. Eine zu große Menge der Komponenten (A) und/oder (B) kann nicht in Wasser gelöst werden. Die Komponenten (A) und/oder (B) werden daher vorzugsweise auf etwa 15 bis 42% und besser noch auf etwa 20 bis 36% in dem festen Klebstoff beschränkt.

[0239] Benzylidensorbit liegt in diesem fest Klebstoff vor, um als Gelatinierungsmittel bzw. Gelbildner zu dienen. Als Benzylidensorbit können Chemikalien eingesetzt werden, die in den Referenzen als Benzylidensorbit verwendet werden. Unter diesen Chemikalien wird Dibenzyliden(Penta- oder Hexahydro-)Saccharid bevorzugt, noch besser Dibenzylidensorbit. Wenigstens etwa 0,3%, besser noch wenigstens 0,8%, Benzylidensorbit sollten in dem festen Klebstoff vorhanden sein, um entsprechende Festigkeitseigenschaften eines aus diesem festen Klebstoff hergestellten stabförmigen Erzeugnisses zu erbringen. Zuviel Benzylidensorbit kann nicht in organischen Lösungsmitteln gelöst werden. Daher ist das Benzylidensorbit in dem festen Klebstoff vorzugsweise auf etwa 0,3 bis 6% und noch besser auf etwa 0,8 bis 4% beschränkt.

[0240] Wenigstens etwa 25%, besser noch wenigstens etwa 28% Wasser sind in dem festen Klebstoff vorhanden, um die Auflösung des Benzylidensorbits zu erleichtern. Zuviel Wasser in dem festen Klebstoff verhindert, daß sich das Benzylidensorbit löst, und beeinflußt die Adhäsion des festen Klebstoffs nachteilig. Demgemäß ist der Wasseranteil auf etwa 25 bis 60%, vorzugsweise auf etwa 28 bis 57% in dem festen Klebstoff beschränkt.

[0241] Da dieser feste Klebstoff viel Wasser enthält, besteht die Möglichkeit, daß sich in dem festen Klebstoff während länger Lagerung und Verwendung verschiedene Keime vermehren. Das Wachstum verschiedener Keime beeinflußt die Eigenschaften des festen Klebstoffs nachteilig. Um das Wachstum der verschiedenen Keime in dem festen Klebstoff zu verhindern, enthält der feste Klebstoff wenigstens 0,001%, vorzugsweise 0,003%, noch besser wenigstens 0,005% Konservierungsmittel, beispielsweise Isothiazolin-Konservierungsmittel. Ein zu großer Gehalt an Isothiazolin-Konservierungsmitteln wirkt sich materiell nicht positiv auf die Eigenschaften des festen Klebstoffs aus und bewirkt höhere Kosten des festen Klebstoffs. Dementsprechend sind die Isothiazolin-Konservierungsmittel beschränkt auf etwa 0,001 bis 0,5%, vorzugsweise auf etwa 0,003 bis 0,1%, noch besser auf etwa 0,005 bis 0,05% in dem festen Klebstoff. Die Isothiazolin-Konservierungsmittel können ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Benzisothiazolin-3-on, Methylisot-

hiazolin, Octylisothiazolin und Isothiazolinon. Isothiazolin-Konservierungsmittel können eine Mischung aus mehr als einer dieser Chemikalien sein. Unter diesen Chemikalien ist 1,2-Benzisothiazolin-3-on bevorzugt.

[0242] Wenigstens etwa 12% und vorzugsweise wenigstens 13% organischer Lösungsmittel sind in dem festen Klebstoff vorhanden, um die Auflösung von Benzylidensorbit zu erleichtern. Ein zu großer Gehalt an Lösungsmitteln beeinflusst die Klebe- und Festigkeitseigenschaften eines aus dem festen Klebstoff hergestellten stabförmigen Erzeugnisses nachteilig. Dementsprechend sind die organischen Lösungsmittel vorzugsweise auf etwa 12 bis 50% und noch besser auf etwa 13 bis 43% beschränkt. Als organische Lösungsmittel können mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel eingesetzt werden, vorzugsweise polare organische Lösungsmittel. Die organischen Lösungsmittel können insbesondere ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus verschiedenen Alkoholen, Glykolalkylethern, Alkylestern und Pyrrolidonderivaten. Insbesondere können die organischen Lösungsmittel aus der Gruppe bestehend aus 3-Methoxy-3-methyl-1-butanol, N-Methyl-2-pyrrolidon, 2-Butoxyethanol, Isopropylalkohol, 1-Ethoxy-2-propanol, 1-Methoxy-2-propanol und 2-Ethoxyethanol ausgewählt werden. Die organischen Lösungsmittel können eine Mischung aus mehr als einer dieser Chemikalien sein. Unter diesen ist Glykol(mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen)alkyl(mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen)monoether besonders bevorzugt.

[0243] Weitere Chemikalien können in diesem festen Klebstoff vorhanden sein. Beispielsweise können 0,1 bis 1% besser noch etwa 0,3 bis 0,7% Rostschutzmittel in dem festen Klebstoff bei Ausformen des festen Klebstoffs und bei Ausformen des festen Klebstoffs in ein stabförmiges Produkt, vorhanden sein, um zu verhindern, daß sich auf metallischen Teilen Rost bildet. Vorzugsweise sind Benzotriazol-Korrosionsschutzmittel in dem festen Klebstoff vorhanden. Außerdem können in dem festen Klebstoff Duftstoffe und/oder Pigmente vorhanden sein.

[0244] Als feste Klebstoffe werden im Rahmen des vorliegenden Textes alle Arten von Klebstoffen bezeichnet, die bei Umgebungstemperatur, beispielsweise bei Raumtemperatur, in festem Zustand vorliegen. Hierunter fallen insbesondere Schmelzklebstoffe, Schmelzhaftklebstoffe sowie Haftklebstoffe. Die genannten Klebstoffe können beispielsweise auch auf Trägermaterialien, beispielsweise auf bandförmige Trägermaterialien, wie sie zur Herstellung von Klebebändern eingesetzt werden, aufgetragen sein.

[0245] Bezüglich weiterer Details wird auf DE-A 197 55 683 verwiesen.

Verwendung zur Erzeugung von selbstreinigenden Oberflächen von Gegenständen ("Lotus-Effekt")

[0246] Die erfindungsgemäßen Komponenten (A) und (B), dazu insbesondere die erfindungsgemäßen Blockcopolymere eignen sich hervorragend zur Erzeugung von selbstreinigenden Oberflächen von Gegenständen, wie sie beispielsweise in der WO 96/04123 beschrieben sind, deren diesbezüglicher Inhalt vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird. Dabei sind insbesondere solche Blockcopolymere vorteilhaft, die durch die Unverträglichkeit ihrer jeweiligen Blöcke nach der Applikation durch Selbstorganisation selbstreinigende (d. h. hydrophobe und entsprechend strukturierte) Oberflächen ausbilden.

Verwendung als Farbübertragungsinhibitoren in festen und flüssigen Formulierungen

[0247] Die erfindungsgemäßen Komponenten (A) und (B) können auch als Farbübertragungsinhibitoren in festen und flüssigen Formulierungen verwendet werden. Bei dieser Anwendung finden sie insbesondere in Waschmitteln Verwendung.

[0248] Diesbezüglich nehmen wir bezug auf die Publikation in "Research Disclosure" vom August 1998, S. 1047ff, deren diesbezüglicher Inhalt vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Umsetzungsprodukts (A), das mittels eines Verfahrens umfassend die folgende Stufe (i) herstellbar ist:

(i) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemischs, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbares Monomer (a) in Gegenwart mindestens eines Radikals der Formel (III)



wobei R₁ bis R₃ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder eine Radikale stabilisierende und/oder sterisch anspruchsvolle Gruppe ausgewählt unter einem jeweils unsubstituierten oder substituierten, linearen oder verzweigt-kettigen Alkyl mit zwei oder mehr C-Atomen, Cycloalkyl-, Alkohol-, Ether-, Polyether-, Amin-, Aralkylrest, einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen, heterocyclischen oder olefinischen Kohlenwasserstoff, ein Halogenatom, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder verzweigt-kettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe, -C(O)R₅, -C(O)OR₅, -CR₅R₆-O-R₇, -O-C(O)R₅, -CN, -O-CN, -S-CN, -O-C=NR₅, -S-C=NR₅, -O-CR₅R₆-CR₇R₈NR₉R₁₀, -N=C=O, -C=NR₅, -CR₅R₆-Hal, -C(S)R₅, -CR₅R₆-P(O)R₇R₈, -CR₅R₆-PR₇R₈, -CR₅R₆-NR₇R₈, -CR₅R₆(OR₇)(OR₈), -CR₅R₆(OR₇)(NR₈), -CR₅R₆(NR₇)(NR₈), eine Säureanhydrid-, Acetal-, Ketalgruppe, -SO₂R₅, eine Amidgruppe -NR₅C(S)NR₆, -NR₅C(S)-OR₆, -N=C=S, -NO₂, -C=N-OH, -N(R₅)=NR₆, -PR₅R₆R₇, -OSiR₅R₆R₇, oder -SiR₅R₆R₇, ist, wobei R₅ bis R₁₀ jeweils

- unabhängig voneinander wie R_1 bis R_4 definiert sind, oder zwei der Reste R_1 bis R_4 einen C_4 - bis C_7 -Ring der wiederum substituiert oder unsubstituiert sein kann sowie gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann, bilden,
mit der Maßgabe, daß
mindestens zwei der R_1 bis R_3 eine Radikale stabilisierende und/oder sterisch anspruchsvolle Gruppe, wie
oben definiert, sind,
als Beschichtungsmittelbestandteil, insbesondere
in Lacken und Anstrichmitteln,
als Bestandteil in Tonern,
als Bestandteil in Kosmetika,
als Bestandteil in Harzmassen,
als Bestandteil in Retentionsmitteln für die Papierherstellung,
als Bestandteil in Solubilisatoren in pharmazeutischen und kosmetischen Formulierungen,
als Inkrustationsinhibitor und/oder "soil release"-Polymer in Waschmitteln,
als Filtrationshilfsmittel und zur Getränkeverschönerung bzw. -klärung,
als Komponente in Desinfektionsmitteln,
als Bestandteil in elastomeren Bindemitteln in Druckplatten,
als Dispergiermittel, vorzugsweise in Ink-Jet-Pigmentzubereitungen,
als Hilfsmittel in einer Tablettenmatrix,
als Hilfsmittel zur Betonverflüssigung,
als biologisch abbaubare Polymere, für zum Beispiel Materialien für Implantate, chirurgisches Nahtmaterial und Abfalltüten,
als Bestandteil in wasserlöslichen Klebern,
als Klebemittel für Bodenbeläge,
als Verdickungsmittel von wäßrigen bzw. überwiegend wäßrigen Systemen,
als Bestandteil in Folien, Formkörpern, Schäumen und Fasern,
als Komponente in Haftklebmassen,
als Bestandteil in festen oder flüssigen Klebstoffen,
zur Erzeugung von selbstreinigenden Oberflächen von Gegenständen,
als Farbübertragungsinhibitoren in festen und flüssigen Formulierungen,
als Bestandteil von im Automobilbau eingesetzten Kunststoffen, im Haushaltsbereich, für Freizeitartikel, bei der Herstellung von Straßenschildern, Fensterprofilen, Lampenabdeckungen, Gartenmöbeln, Booten, Surfbrettern, Kinderspielzeugen, im Verpackungsbereich, bei der Herstellung von Massagegeräten und Gehäusen dafür, bei der Herstellung von medizinischen Geräten, bei der Herstellung von Geräten zur Informationsverarbeitung und Übermittlung, bei der Herstellung flächiger Wandelemente, in Transportbehältern, in Gehäusen für Elektrogeräte, in Formkörpern für den Bausektor oder in Gitterabdeckungen.
2. Verwendung eines Polymers (B), das durch ein Verfahren umfassend die Stufe (ii) herstellbar ist:
(ii) Umsetzung des in Stufe (i) erhaltenen Umsetzungsproduktes (A) unter radikalischen Bedingungen in Gegenwart von mindestens einem, radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (b),
als Beschichtungsmittelbestandteil, insbesondere in Lacken und Anstrichmitteln,
als Bestandteil in Tonern,
als Bestandteil in Kosmetika,
als Bestandteil in Harzmassen,
als Bestandteil in Retentionsmitteln für die Papierherstellung,
als Bestandteil in Solubilisatoren in pharmazeutischen und kosmetischen Formulierungen,
als Inkrustationsinhibitor und/oder "soil release"-Polymer in Waschmitteln,
als Filtrationshilfsmittel und zur Getränkeverschönerung bzw. -klärung,
als Komponente in Desinfektionsmitteln,
als elastomeres Bindemittel in Druckplatten,
als Dispergiermittel, vorzugsweise in Ink-Jet-Pigmentzubereitungen,
als Hilfsmittel in einer Tablettenmatrix,
als Hilfsmittel zur Betonverflüssigung,
als biologisch abbaubare Polymere, für zum Beispiel Materialien für Implantate, chirurgisches Nahtmaterial und Abfalltüten,
als Bestandteil in wasserlöslichen Klebern,
als Klebemittel für Bodenbeläge,
als Verdickungsmittel von wäßrigen bzw. überwiegend wäßrigen Systemen,
als Komponente in Haftklebmassen,
als fester oder flüssiger Klebstoff,
zur Erzeugung von selbstreinigenden Oberflächen von Gegenständen,
als Farbübertragungsinhibitoren in festen und flüssigen Formulierungen,
als Bestandteil von im Automobilbau eingesetzten Kunststoffen, im Haushaltsbereich, für Freizeitartikel, bei der Herstellung von Straßenschildern, Fensterprofilen, Lampenabdeckungen, Gartenmöbeln, Booten, Surfbrettern, Kinderspielzeugen, im Verpackungsbereich, bei der Herstellung von Massagegeräten und Gehäusen dafür, bei der Herstellung von medizinischen Geräten, bei der Herstellung von Geräten zur Informationsverarbeitung und Übermittlung, bei der Herstellung flächiger Wandelemente, in Transportbehältern, in Gehäusen für Elektrogeräte, in Formkörpern für den Bausektor oder in Gitterabdeckungen.
3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich das Radikal der Formel (III) von mindestens

einer Verbindung der Formel (I) ableitet:



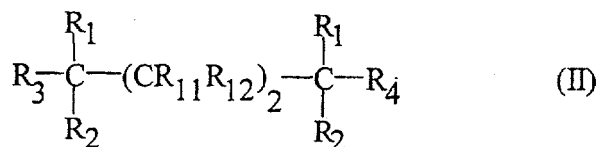
wobei R_1 bis R_4 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder eine Radikale stabilisierende und/oder sterisch anspruchsvolle Gruppe ausgewählt unter einem jeweils unsubstituierten oder substituierten, linearen oder verzweigt-kettigen Alkyl mit zwei oder mehr C-Atomen, Cycloalkyl-, Alkohol-, Ether-, Polyether-, Amin-, Aralkylrest, einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen, heterocyclischen oder olefinischen Kohlenwasserstoff, ein Halogenatom, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder verzweigt-kettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe, $-\text{C}(\text{O})\text{R}_5$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}_5$, $-\text{CR}_5\text{R}_6$, $-\text{O}-\text{R}_7$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{R}_5$, $-\text{CN}$, $-\text{O}-\text{CN}$, $-\text{S}-\text{CN}$, $-\text{O}-\text{C} = \text{NR}_5$, $-\text{S}-\text{C} = \text{NR}_5$, $-\text{O}-\text{CR}_5\text{R}_6$, $-\text{CR}_7\text{R}_8\text{NR}_9\text{R}_{10}$, $-\text{N} = \text{C} = \text{O}$, $-\text{C} = \text{NR}_5$, $-\text{CR}_5\text{R}_6$ -Hal, $-\text{C}(\text{S})\text{R}_5$, $-\text{CR}_5\text{R}_6$ - $\text{P}(\text{O})\text{R}_7\text{R}_8$, $-\text{CR}_5\text{R}_6$ - PR_7R_8 , $-\text{CR}_5\text{R}_6$ - NR_7R_8 , $-\text{CR}_5\text{R}_6(\text{OR}_7)(\text{OR}_8)$, $-\text{CR}_5\text{R}_6(\text{OR}_7)(\text{NR}_8)$, $-\text{CR}_5\text{R}_6(\text{NR}_7)(\text{NR}_8)$, eine Säureanhydrid-, Acetal-, Ketalgruppe, $-\text{SO}_2\text{R}_5$, eine Amidgruppe, $-\text{NR}_5\text{C}(\text{S})\text{NR}_6$, $-\text{NR}_5\text{C}(\text{S})-\text{OR}_6$, $-\text{N} = \text{C} = \text{S}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{C} = \text{N}-\text{OH}$, $-\text{N}(\text{R}_5) = \text{NR}_6$, $-\text{PR}_5\text{R}_6\text{R}_7$, $-\text{OSiR}_5\text{R}_6\text{R}_7$, oder $-\text{SiR}_5\text{R}_6\text{R}_7$, ist,

wobei R_5 bis R_{10} jeweils unabhängig voneinander wie R_1 bis R_4 definiert sind, oder zwei der Reste R_1 bis R_4 einen C_4 - bis C_7 -Ring der wiederum substituiert oder unsubstituiert sein kann sowie gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann, bilden,

mit der Maßgabe, daß

mindestens zwei der R_1 bis R_4 eine Radikale stabilisierende und/oder sterisch anspruchsvolle Gruppe, wie oben definiert, und als Verbindungen Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, 4,4'-Vinylidenbis(N,N'-dimethylanilin), 4,4'-Vinylidenbis(aminobenzol), cis- und trans-Stilben, sind.

4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich das Radikal der Formel (III) ableitet von mindestens einer Verbindung der Formel (II):



wobei R_1 bis R_4 und R_{11} und R_{12} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder eine Radikale stabilisierende und/oder sterisch anspruchsvolle Gruppe ausgewählt unter einem jeweils unsubstituierten oder substituierten, linearen oder verzweigt-kettigen Alkyl mit zwei oder mehr C-Atomen, Cycloalkyl-, Alkohol-, Ether-, Polyether-, Amin-, Aralkylrest, einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen, heterocyclischen oder olefinischen Kohlenwasserstoff, ein Halogenatom, eine substituierte oder unsubstituierte, lineare oder verzweigt-kettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe, $-\text{C}(\text{O})\text{R}_5$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}_5$, $-\text{CR}_5\text{R}_6$, $-\text{O}-\text{R}_7$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{R}_5$, $-\text{CN}$, $-\text{O}-\text{CN}$, $-\text{S}-\text{CN}$, $-\text{O}-\text{C} = \text{NR}_5$, $-\text{S}-\text{C} = \text{NR}_5$, $-\text{O}-\text{CR}_5\text{R}_6$, $-\text{CR}_7\text{R}_8\text{NR}_9\text{R}_{10}$, $-\text{N} = \text{C} = \text{O}$, $-\text{C} = \text{NR}_5$, $-\text{CR}_5\text{R}_6$ -Hal, $-\text{C}(\text{S})\text{R}_5$, $-\text{CR}_5\text{R}_6$ - $\text{P}(\text{O})\text{R}_7\text{R}_8$, $-\text{CR}_5\text{R}_6$ - PR_7R_8 , $-\text{CR}_5\text{R}_6$ - NR_7R_8 , $-\text{CR}_5\text{R}_6(\text{OR}_7)(\text{OR}_8)$, $-\text{CR}_5\text{R}_6(\text{OR}_7)(\text{NR}_8)$, $-\text{CR}_5\text{R}_6(\text{NR}_7)(\text{NR}_8)$, eine Säureanhydrid-, Acetal-, Ketalgruppe, $-\text{SO}_2\text{R}_5$, eine Amidgruppe $-\text{NR}_5\text{C}(\text{S})\text{NR}_6$, $-\text{NR}_5\text{C}(\text{S})-\text{OR}_6$, $-\text{N} = \text{C} = \text{S}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{C} = \text{N}-\text{OH}$, $-\text{N}(\text{R}_5) = \text{NR}_6$, $-\text{PR}_5\text{R}_6\text{R}_7$, $-\text{OSiR}_5\text{R}_6\text{R}_7$, oder $-\text{SiR}_5\text{R}_6\text{R}_7$, ist, wobei R_5 bis R_{10} jeweils unabhängig voneinander wie R_1 bis R_4 definiert sind, oder zwei der Reste R_1 bis R_4 einen C_4 - bis C_7 -Ring der wiederum substituiert oder unsubstituiert sein kann sowie gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann, bilden,

mit der Maßgabe, daß

mindestens zwei der R_1 bis R_4 eine Radikale stabilisierende und/oder sterisch anspruchsvolle Gruppe, wie oben definiert, sind.

5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Radikal der Formel (III) als Radikale stabilisierende und/oder sterisch anspruchsvolle Gruppen folgende Kombinationen aufweist:

mindestens ein substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl und $-\text{C}(\text{O})\text{R}_5$;

mindestens ein substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl und $-\text{CN}$;

mindestens ein substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl und $-\text{C}(\text{O})\text{OR}_5$;

unabhängig voneinander mindestens zwei substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppen;

unabhängig voneinander mindestens zwei $-\text{C}(\text{O})\text{OR}_5$; und

unabhängig voneinander mindestens zwei $-\text{CN}$.

6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei sich das Radikal (III) ableitet von folgenden Verbindungen der Formel (I) bzw. (II) oder Gemischen aus zwei oder mehr davon:

1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadien

1,4-Bis(2-methylstyryl)-benzol

1,2,3,4,5-Pentaphenyl-1,3-cyclopentadien

1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-cyclopentadien

Acenaphthylen

Cis- und trans-alpha-Methylstilben

Cis- und trans-4,4'-Diphenylstilben, Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen,

4,4'-Vinyliden-bis(N,N'-dimethylanilin), 4,4'-Vinyliden-bis(aminobenzol), cis- und trans-Stilben,

Trans-, trans- und trans-, cis- und cis-cis-1,4-Diphenyl-1,3-butadien

Alpha-omega-tetraphenylpolyethin

Diphenylfulven

Triphenylethen

Tetraphenylethen

1-Cyano-1-phenylethylen; 1-Alkoxycarbonyl-1-phenylethylen; 1,1-Dialkoxycarbonyl-2-ethylethylen; 1,1-Dialkoxycarbonyl-2-phenylethylen; 1,1-Dialkoxycarbonyl-2,2-dimethylethylen; 1,1-Dialkoxycarbonylmethylethylen; 9-Methylenxanthen; 9-Methylenthioxanthen, 9-Methylen-10-H-acridin, Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, 4,4'-Vinylidenbis(N,N'-dimethylanilin), 4,4'-Vinylidenbis(aminobenzol), cis-, trans-Stilben, 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)tetraphenylethan (TPSE), Diethyl-2,3-Dicyano-2,3-di(p-tolyl)sukzinat, Hexaphenylethan, Verbindungen der Struktur $(Ph_2CR_1-CR_1-Ph)_2$, wobei Ph für substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl steht und R_1 ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus: Wasserstoff, Ethyl, $-C_2H_4-$, $-OC_6H_5$, $OSi(CH_3)_3$, $-OH$, $-OC(O)CH_3$, OCH_3 , $-CH_3$, $-CO_2C_2H_5$, $-CN$; $-OC(O)CH=CH_2$, 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-diphenoxyethan (CPPA); 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-bis(trimethylsiloxy)ethan (TPSA) und 1,2,2,2-Tetraphenyl-1,2-dicyanoethan (TPCA); 1,2-Diphenyl-1,2-dicyano-1,2-dimethylethan.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die niedermolekulare Base NaOH, KOH, Ammoniak, Diethanolamin, Triethanolamin, Mono-, Di-, oder Triethylamin, Dimethylethanolamin, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -